Fundamentale Substrukturen und Defekte in Kristallgittern des tetraedrisch-kovalenten Typs

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Oswald Spindler
aus
Gülchsheim

1982

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0011

Fundamentale Substrukturen und Defekte in Kristallgittern des tetraedrisch-kovalenten Typs

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Oswald Spindler
aus
Gülchsheim

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Sirtl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 1. 2. 1983

Meiner Mutter

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1978 bis Juli 1982 im Consortium für elektrochemische Industrie, München, durchgeführt.
Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Sirtl. Meinem geschätzten Doktorvater danke ich herzlich für die Auswahl des Themas, für die ständige Bereitschaft zur Hilfe und für die vielen Stunden, in denen er durch Diskussion und Anregung zum Gelingen der Arbeit beitrug.
Mein Dank gilt auch besonders den Herren Dr. M. Wick und Dr. F. Müller, ehemaliger und derzeitiger Direktor des Consortiums, für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der Betriebsmittel.
Ebenso danke ich Fr. Dr. A. Zocher-Nordt (Wacker-Chemie) für die mir zugekommene Unterstützung, den Herren Dr.H.Seiter, Dr.D.Helmreich (beide Heliotronic GmbH, Burghausen) und Herrn Dr. H. Kölker (Consortium) für ihr Interesse und ihre Hilfe im Verlaufe dieser Arbeit. Dank schulde ich weiterhin Fr. S. Ehmann (Consortium) für die fachmännische metallographische und photographische Unterstützung.

Mein weiterer Dank für anregende Diskussionen und tätige Mithilfe gilt den Herren Dr. K. Ploog, Dr. C. Schmidt (beide MPI für Festkörper- und Metallforschung, Stuttgart) und Herrn Dr. P. Wagner (früher MPI Stuttgart, jetzt Heliotronic). Ebenso gilt mein Dank Fr. H. Willerscheid (MPI Stuttgart) für ihre Unterstützung bei der Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Meine Dissertation wurde im Rahmen eines Projekts von Wacker-Chemitronic, Burghausen, mit der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Referat Solarenergie, finanziert.

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Einleitung	1
2.	Zielsetzung	2
3.	Zwischengitterplätze in tetraedrisch-kovalenten Strukturen	3
3.1	Vergleichende Betrachtung zur Zahl und Art der Zwischengitterplätze im Diamant-, Zinkblende-, Wurtzit- und Kochsalzgitter	3
3.1.1	Diamantgitter	3
3.1.2	Zinkblendegitter	5
3.1.3	Kochsalzgitter	8
3.1.4	Wurtzitgitter	8
3.2	Berechnungen und Konstruktionen in einem Gittermodell aus starren Kugeln	12
3.2.1	Geometrische Verhältnisse bei Kugelradien gleicher Größe ($r_A = r_B$) im Zinkblende-, Wurtzit- und Kochsalzgitter . .	12
3.2.1.1	Zinkblendegitter	16
3.2.1.2	Kochsalzgitter	17
3.2.1.3	Wurtzitgitter	20

Seite

3.2.2	Veränderungen in Größe und Typ der Zwischengitterplätze bei unterschiedlichen Werten von r_A und r_B . . .	24
3.2.2.1	Zinkblendegitter	24
3.2.2.2	Kochsalzgitter	31
3.2.2.3	Wurtzitgitter	32
3.2.3	Graphische Darstellung (Übersicht) der Abhängigkeit von r_3 bei den verschiedenen Gittertypen	34
4.	Intrinsive Defekte im Diamantgitter . .	36
4.1	Verschiedene Zustandsformen von "null-dimensionalen" Kristallbaufehlern (Punktdefekten)	36
4.2	Gitterdefekte zunehmender Komplexität als Kombination elementarer Formen gestörter Bindungszustände	45
4.2.1	Versetzungen	48
4.2.1.1	Stufenversetzungen	49
4.2.1.2	Schraubenversetzungen	50
4.2.2	Zwillingsebenen und Korngrenzen	54
5.	Spezieller Teil	65
5.1	Abgrenzung der Existenzbereiche des Zinkblende-, Wurtzit- und Kochsalz-Gittertyps	65

Seite

5.1.1	Kritische Sichtung effektiver Atomparameter	65
5.1.1.1	Effektive Ladung	65
5.1.1.2	Effektiver Atomradius	71
5.1.2	Das Wurtzitgitter - eine Übergangsphase vom Zinkblende- zum Kochsalztyp?	79
5.1.2.1	Diagramme zur Veranschaulichung der Stabilitätsbereiche	79
5.1.2.2	Diskussion der Existenzbedingungen von Wurtzit	87
5.2	Großwinkelkorngrenzen im Silicium . . .	100
5.2.1	Natürliche Entstehung bei Erstarrungsprozessen; Phänomenologie, Probenselektion	100
5.2.2	Orientierungsbestimmung derartiger Korngrenzen mittels Pseudo- Kikuchi-Diffraktographie	101
5.2.2.1	Beschreibung der Pseudo-Kikuchi-Methode	101
5.2.2.2	Bestimmung der "Ablage" der ausgewählten Pole	113
5.2.2.3	Bestimmung des Winkels zwischen der Korngrenzlinie und einem ausgewählten Linienpaar in jedem der beiden Kristallbereiche	114
5.2.3	Erstellung von Atommodellen auf der Basis der diffraktographischen Befunde . . .	116

Seite

5.2.4 Die Übergangszone einer Großwinkelkorngrenze - Grenzzustände und Energieoptimum im Modell 125

6. Zusammenfassung 129

Anhang 132

I. Allgemeines Literaturverzeichnis . . 133

II. Verzeichnis der verwendeten Symbole 136

III. Tabellarische Zusammenstellung wichtiger Atom- und Strukturparameter 137

IV. Existenzbereiche enantiomorpher Verbindungen 160

V. Spezielles Literaturverzeichnis zu den Tabellen III und IV 164

1. Einleitung

Zwei grundlegende Themen bestimmen das Konzept der vorliegenden Arbeit: a) Die Ermittlung des geometrischen Aufbaus von Zwischengitterplätzen bei Kristallgittern vom Typ A4, B3 und B4 sowie B1. b) Die Orientierungsbestimmung von Korngrenzen in polykristallinem, aus der Schmelze erstarrtem Silicium und ihre modellmäßige Beschreibung. Beide sind Bestandteil einer fundamentalen Studie auf dem Gebiet der Photovoltaik im Rahmen des EG-Programms zur Erschließung der Solarenergie. Das vom CEC-Referat "Solarenergie" und der Firma Wacker-Chemitronic gemeinsam finanzierte Projekt[x] befaßt sich prinzipiell mit Kristalldefekten, die für die Wirkungsweise bzw. Güte einer sog. Solarzelle (als Direktumwandler von Sonnenlicht in elektrische Energie) von besonderer Wichtigkeit sind. Die Wahl des erstgenannten Themas war verknüpft mit den äußerst geringen Kenntnissen, die wir bis heute über das Milieu eines Zwischengitterplatzes besitzen, der meistens die ins Wirtsgitter eingebauten Atome aus dem Bereich der Übergangsmetalle aufnimmt. Solche "nulldimensionalen" Kristalldefekte wirken als unerwünschte Rekombinationszentren für die durch Lichtquanten erzeugten quasifreien Ladungsträger. Die in dieser Arbeit betriebenen kristallographischen Studien haben unseres Wissens noch keinen Vorgänger.

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit den neuartigen Materialproblemen, denen man sich heute auf dem Gebiet der terrestrischen Photovoltaik ausgesetzt sieht. Während in der konventionellen Elektronik die Züchtung des Monokristalls zur Perfektion getrieben wird, ist man hier schon aus wirtschaftlichen Gründen gezwungen, mit einem System verschiedenartiger Korngrenzen zu leben. Die Arbeiten hierzu zielen auf die nähere Charakterisierung natürlich gewachsener Korngrenzen in Siliciumgußblöcken. Es wurde erstmalig versucht, nach der Orientierungsbestimmung einer energiearmen Großwinkelkorngrenze

---

x) Contract Nr. 652-78-10 ESD

nach der Pseudo-Kikuchi-Methode die Ergebnisse in einem größeren Kristallmodell zu fixieren - unter verschiedenen Annahmen über die Art der dominanten Elementardefekte, die hier einen quasi-zweidimensionalen Übergang herstellen.

2. Zielsetzung

Zum Problemkreis Zwischengitterplätze war zunächst geplant, Zahl, Eigenart und Varietät solcher Gitterpositionen anhand rein kristallographischer Gitterpunktmodelle für die bereits in Abschnitt 1 erwähnten Gittertypen A4, B3, B4 und B1 (Diamant, Zinkblende, Wurtzit, Kochsalz) zu ermitteln. Dem sollte sich die Ermittlung des jeweiligen Radius der entsprechenden interstitiellen Positionen auf der Basis eines Modells starrer Kugeln sowie deren mathematische Funktion in Abhängigkeit vom Radienverhältnis der beiden Komponenten anschließen.

In der Annahme, daß mittels Stabilitätsbetrachtungen von Frenkel-defekten bzw. Eigen-Zwischengitteratomen Aussagen über die relative Existenz des B3/B4-"Paares" (als homöotektische Strukturen vom tetraedrisch-kovalenten Typ) gewonnen werden könnten, sollte hier die Korrelation mit bereits veröffentlichten oder berechenbaren effektiven Atomradien dieses Bindungstyps hergestellt werden. Die Ermittlung derartiger Daten wie auch die Erstellung entsprechender Diagramme nahm erhebliche Zeit in Anspruch.

Als Voraussetzung zur Konstruktion verschiedener Korngrenzen-modelle in Silicium mußte eine Katalogisierung der fundamentalen Intrinsivdefekte und ihrer verschiedenen Agglomerate vorgenommen werden. Die Auswertung von Pseudo-Kikuchi-Diffraktogrammen spezieller Proben sollte dann die Grundlage für eine Konstruktion größerer Kristallmodelle bilden. Um das "amphotere" Verhalten derartiger quasi-zweidimensionaler Grenzflächen zu verdeutlichen, wurden verschiedene Extremfälle bestimmter Defektsituationen in dem gestörten Gitterbereich in Betracht gezogen.

3. Zwischengitterplätze in tetraedrisch-kovalenten Strukturen

In einer kubisch dichtesten Kugelpackung (A1-Typ) bilden sich die Zwischengitterplätze dergestalt aus, daß für jedes Gitteratom zwei tetraedrisch koordinierte und eine oktaedrisch koordinierte Lücke entsteht (Abb. 3-1). Die kristallographische Konstruktion bestimmter Gittertypen aus Teilgittern dichtester Kugelpackung führt aber stets zur Abnahme der Zahl solcher Gitterlücken in Verbindung mit neuen Kombinationen der einzelnen Lückentypen [3/1].

3.1 Vergleichende Betrachtung zur Zahl und Art der Zwischengitterplätze im Diamant-, Zinkblende-, Wurtzit- und Kochsalzgitter

3.1.1 Diamantgitter

Das Diamantgitter kann man sich als zwei ineinandergestellte kubisch-flächenzentrierte Teilgitter (A1-Typ) A und A' vorstellen, wobei das Basissystem für ein kubisch flächenzentriertes Gitter[x)] folgendermaßen beschrieben wird [3/2]:

$$A = A' = 1/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (1a)$$

x) dargestellt in einem orthorhombischen System

Das Teilgitter A'wird nun so in das Teilgitter A eingebaut, daß A'bezüglich A um den Translationsvektor $1/4 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ verschoben wird (Abb. 3-1). Ein Ergebnis dieser Translation ist, daß die Gitteratome des Teilgitters A'(0,0,0); (1/2,1/2,0); (1/4,0,1/2); (0,1/2,1/2) exakt die tetraedrisch koordinierten Zwischengitterplätze (1/4,1/4,1/4); (3/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4) des Teilgitters A substituieren (Abb. 3-1). Durch Einsetzen der Punktkoordinaten in die Translationsgleichung $\vec{a}_2 = \vec{a}' + 1/4 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ (1b) kommt man zu den obigen Punktlagen.

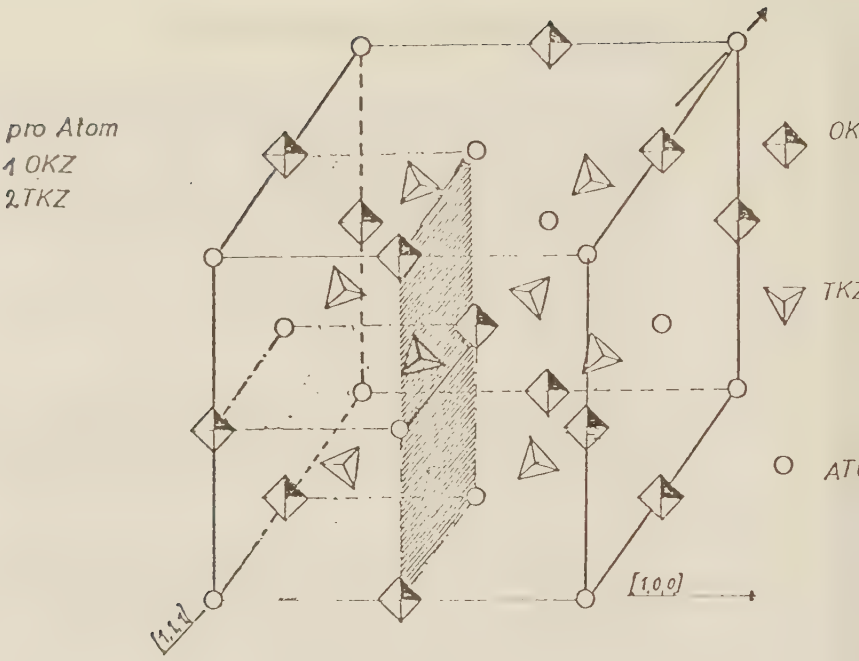


Abb. 3-1a Zwischengitterplätze in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (Die räumliche Ausrichtung der die Zwischengitterplätze darstellenden Symbole muß nicht der realen Orientierung entsprechen. Dies gilt ebenso für Abb. 3-1b, 3-2 und 3-3a,b)

Da die Anzahl der tetraedrisch koordinierten Zwischengitterplätze (TKZ) doppelt so groß ist wie die der oktaedrisch koordinierten (OKZ), kann nur die Hälfte der acht TKZ's von A'auf Zwischengitterplätze von A transformiert werden. Die andere Hälfte der TKZ von A' kommt auf Atompositionen von A zu liegen. Die Punktlagen der vier TKZ von A', die transformiert werden sollen, sind hier (1/4, 1/4, 1/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4) (1/4, 3/4, 3/4). Durch Einsetzen in Gleichung (1) erhalten wir die Punktlagen (1/2, 1/2, 1/2); (1,1/2,1); (1,1,1/2); (1/2,1,1) bezüglich A, wo sie oktaedrisch koordinierte Zwischengitterplätze darstellen. Im umgekehrten Falle führt die Translation von OKZ's im Teilgitter A'auf TKZś im Teilgitter A. Das wichtigste Ergebnis dieser Translation ist eine Verringerung der Anzahl der Zwischengitterplätze pro Atom auf ein TKZ und ein OKZ, wobei deren kristallographische Koinzidenz zu einem neuen, komplexen Typ mit gemeinsamem Schwerpunkt führt.

3.1.2 Zinkblendegitter

Der Unterschied zwischen Zinkblende- und Diamantgitter besteht lediglich darin, daß die beiden Teilgitter A und B aus verschiedenen Atomen bestehen. Alle oben durchgeführten Translationen können auch mit den Teilgittern A und B durchgeführt werden. Daraus ergibt sich aber als Folge der unterschiedlichen Teilgitteratome eine zusätzliche Kombinationsmöglichkeit (Abb. 3-1). Es zeigt sich nämlich, daß entweder ein OKZ von A mit einem TKZ von B kombiniert oder umgekehrt.

Diese Behauptung kann wieder durch Einsetzen in die Transformationsgleichung (1) bewiesen werden. Die Punktlagen der TKZ's von Teilgitter B lassen sich hier folgendermaßen angeben: (1/4,1/4,1/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,1/4);(1/4,3/4,3/4). Die Punktlagen der OKZ's von Teilgitter A sind dann: (1/2,1/2,1/2); (1,1/2,1); (1,1,1/2); (1/2,1,1).

Eingesetzt in Gleichung (1) ergibt sich:

$$\left.\begin{array}{lcll}
\begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} + (TKZ)_B & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix}1/2\\1/2\\1/2\end{pmatrix} (OKZ)_A \\
\begin{pmatrix}3/4\\1/4\\3/4\end{pmatrix} + (TKZ)_B & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} & - & \begin{pmatrix}1\\1/2\\1\end{pmatrix} (OKZ)_A \\
\begin{pmatrix}3/4\\3/4\\1/4\end{pmatrix} + (TKZ)_B & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix}1\\1\\1/2\end{pmatrix} (OKZ)_A \\
\begin{pmatrix}1/4\\3/4\\3/4\end{pmatrix} + (TKZ)_B & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix}1/2\\1\\1\end{pmatrix} (OKZ)_A
\end{array}\right\} (2\ a)$$

Die OKZ's von Teilgitter B werden durch folgende Punktlagen beschrieben:

$$(1/2,0/0);\ (0,1/2,0);\ (0,0,1/2);\ (1/2,1/2,1/2)$$

die der TKZ's von Teilgitter A durch:

$$(3/4,1/4,1/4);\ (1/4,3/4,1/4);\ (1/4,1/4,3/4);\ (3/4,3/4,3/4)$$

Eingesetzt in Gleichung (1) ergibt sich in diesem Fall:

$$\left.\begin{array}{lcll}
\begin{pmatrix}1/2\\0\\0\end{pmatrix} + (OKZ)_B & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix}3/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} (TKZ)_A \\
\begin{pmatrix}0\\1/2\\0\end{pmatrix} + (OKZ)_B & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix}1/4\\3/4\\1/4\end{pmatrix} (TKZ)_A \\
\begin{pmatrix}0\\0\\1/2\end{pmatrix} + (OKZ)_B & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\1/4\end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix}1/4\\1/4\\3/4\end{pmatrix} (TKZ)_A
\end{array}\right\} (2\ b)$$

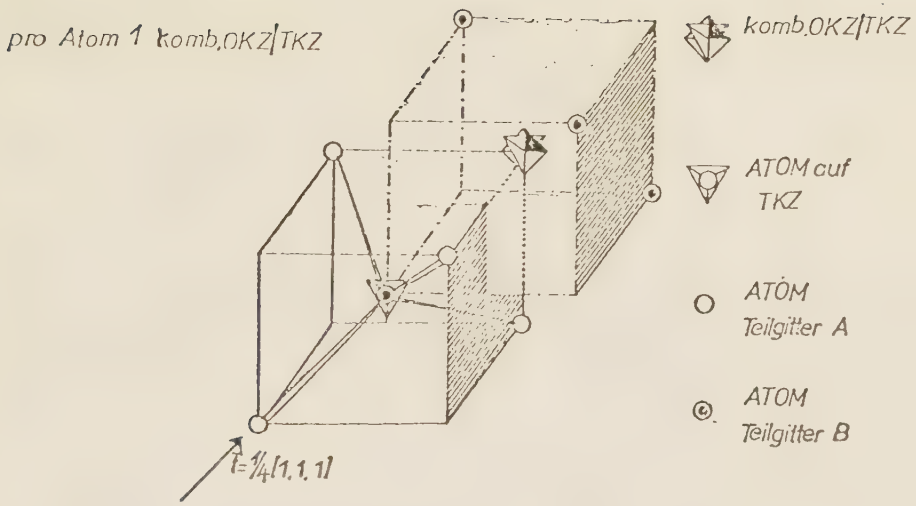


Abb. 3-1b Entwicklung eines Diamant- bzw. Zinkblendegitters aus zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern (siehe Abb. 3-1a)

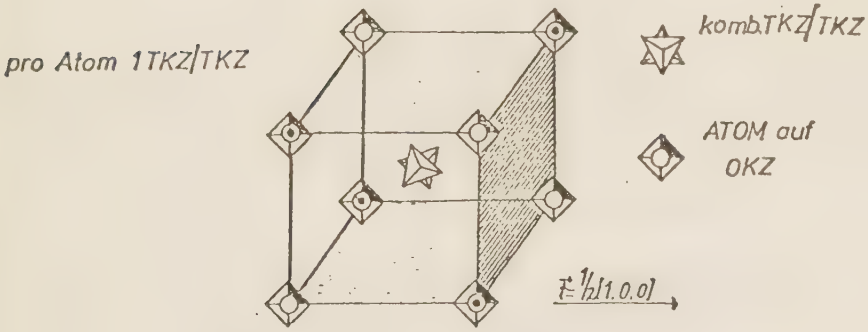


Abb. 3-2 Lage der Zwischengitterplätze und Atome zweier kubisch flächenzentrierter Gitter nach ihrer Kombination zum Kochsalzgitter

$$\begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}_{(OKZ)_B} + \begin{pmatrix} 1/4 \\ 1/4 \\ 1/4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3/4 \\ 3/4 \\ 3/4 \end{pmatrix}_{(TKZ)_A} \qquad (2b)$$

Eine einfache Betrachtung führt zu dem Schluß, daß sich die für den Fall des Diamantgitters ermittelte Zahl von TKZ/OKZ-Kombinationen in die halbe Menge von TKZ(A)/OKZ(B) und TKZ(B)/OKZ(A) aufteilt.

3.1.3 Kochsalzgitter

Ebenso wie das Zinkblende- bzw. Diamantgitter kann das Kochsalzgitter aus zwei kubisch-flächenzentrierten Teilgittern (A1-Typ) aufgebaut werden (Abb. 3-2), mit dem Unterschied, daß die Atome des einen Teilgitters auf den oktaedrisch koordinierten Zwischengitterplätzen des anderen Teilgitters zu liegen kommen. Dies geschieht wieder mittels einer Translation, die wie folgt beschrieben werden kann:

$$\vec{a} = \vec{a'} + 1/2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (3)$$

In diesem Fall kombinieren also zwei TKZ's zu einem komplexeren Zwischengitterplatz mit einer neuen Koordination wobei die Schwerpunkte der ursprünglichen Zwischengitterplätze zusammenfallen. Die Anzahl der Gitteratome verhält sich zur Anzahl der TKZ-Paare auch hier wie 1:1.

3.1.4 Wurtzitgitter

Obwohl das Wurtzitgitter mit dem Zinkblendegitter sehr nahe verwandt ist (homöotektische Struktur!), kann es nicht durch eine einfache Transformation aus diesem entwickelt werden. Prinzipiell läßt sich das Wurtzitgitter aus vier einfachsten hexagonalen Teilgittern mit Hilfe translatorischer Operationen konstruieren [3/2].

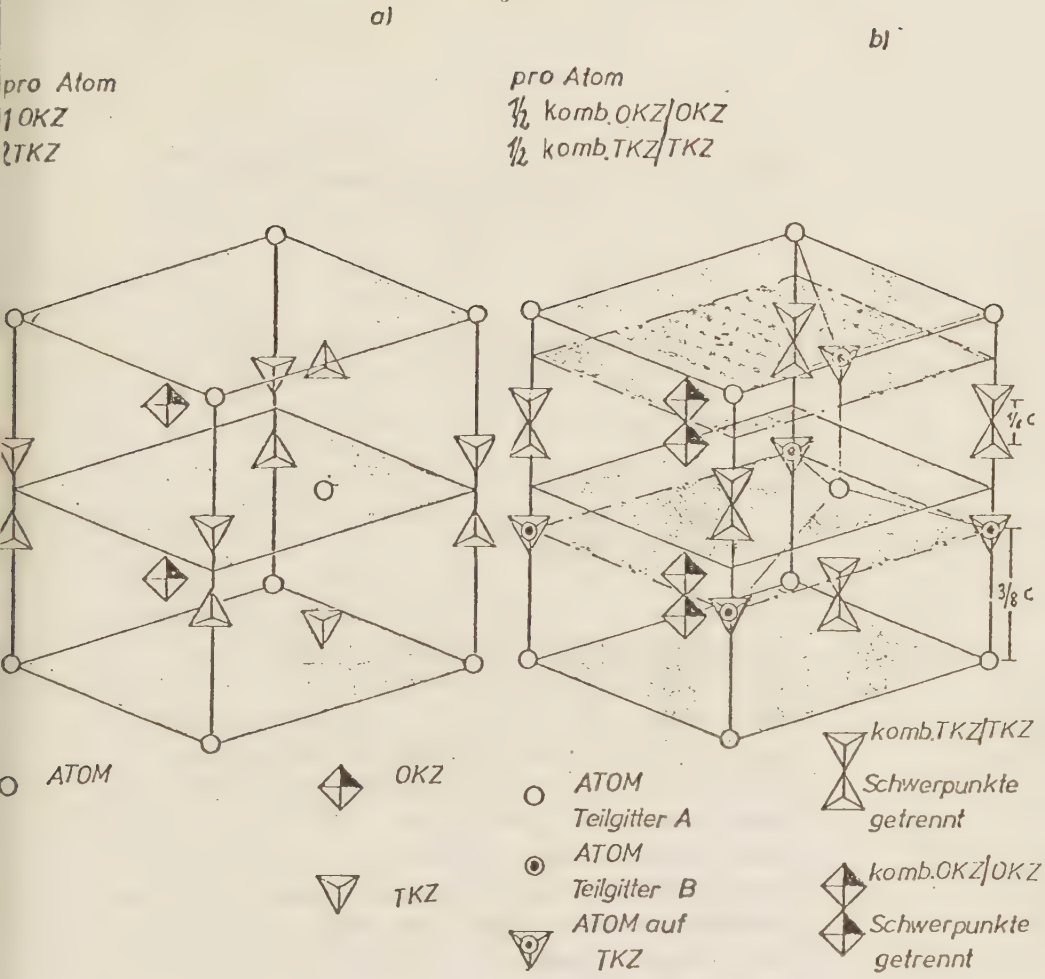


Abb. 3-3 Entwicklung des Wurtzitgitters aus zwei hexagonal-dichtestgepackten Teilgittern und Darstellung der Lage der Zwischengitterplatztypen vor und nach der Kombination

a) hexagonal dichteste Packung

b) Wurtzitgitter

Ein hexagonales Gitter einfachster Art wird beschrieben in einem rechtwinkligen Koordinatensystem durch

$$A = \begin{pmatrix} a & -a/2 & 0 \\ 0 & a\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \qquad (1)$$

ist aber stofflich nicht existent.

Werden aber zwei derartige Gitter nach

$\vec{R}_1 = 0$ und $\vec{R}_2 = (a/2,\ a/2\sqrt{3},\ c/2)$ kombiniert so entsteht für den Fall $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1{,}633$ die hexagonal dichteste Kugelpackung.

Baut man nun in das eben konstruierte Gitter (A3-Typ) zwei weitere hexagonale Untergitter dieser Gattung, die mit einer anderen Atomsorte besetzt sind, nach $\vec{R}_3 = (0,0,3c/8)$ und $\vec{R}_4 = (a/2,a/2\sqrt{3},7c/8)$ ein, so entsteht das Wurtzitgitter (Abb.3). Will man die Kombination der Zwischengitterplätze von zwei Teilgittern in Analogie zu den vorgegangenen Betrachtungen bei kubischen Gittern untersuchen, geschieht dies durch eine Translation des A3-Typs der einen Atomsorte entlang der c-Achse des A3-Typs der anderen Atomsorte um 3/8 c. Mathematisch läßt sich diese wie folgt darstellen:

$$\vec{a} = \vec{a}' + \vec{t}_2 = \vec{a}' + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3/8 \end{pmatrix} \qquad (5)$$

Die letzte Translation in Richtung der c-Achse um 3/8 c (Abb. 3-3) entspricht bezüglich der Richtung einer Verschiebung entlang der $\langle 111 \rangle$-Achse im kubisch flächenzentrierten System. Im folgenden soll gezeigt werden, daß der Betrag der Verschiebung,die im Falle des kubisch flächenzentrierten Gitters zum Zinkblendegitter führt,genau so groß ist, wie der einer Verschiebung im hexagonalen Gitter - mit dem Wurtzitgitter als Endzustand.

Eine Translation entlang der Hauptdiagonalen [111] um 1/4 ihrer Länge entspricht

$$d = |\vec{t}| \; a = \sqrt{3}/4 \; a_{kub} \qquad (6)$$

Umsetzung der Beträge der hexagonalen Koordination (hex) in die des kubisch-flächenzentrierten (kub) Systems:

$$a_{hex} = a_{kub} \; \sqrt{2}/2 \qquad (7)$$

$$c_{hex} = a_{hex} \; 2\sqrt{2/3} \qquad (8)$$

$$c_{hex} = a_{kub} \; 2/\sqrt{3} \qquad (9)$$

Verschiebung um 3/8 c in Gleichung (9):

$$d = 3/8 \; c_{hex} \qquad (10)$$

$$d = 3/8 \; a'_{kub} \cdot 2/\sqrt{3} \qquad (11)$$

$$d = 1/4 \; \sqrt{3} \; a_{kub} \qquad (12)$$

Im Gegensatz zum Zinkblendesystem entstehen bei der Kombination der Teilgitter Paare von OKZ's bzw. TKZ's. Dabei sind die Tetraeder von Teilgitter A um 180° gegen die Tetraeder des Teilgitters verdreht, und durchdringen sich gegenseitig (Abb. 3-4 siehe auch weitere Abb. im Abschnitt 3.2).
Die Oktaeder durchdringen sich ebenfalls und bilden einen Kippwinkel von ungefähr 70°(Normalenvektor auf die Projektionsebene ($a/2$,$a/2\sqrt{3}$, 0) gemäß Abb. 3-4). Es kann gezeigt werden, daß die Schwerpunkte sowohl der beiden Tetraeder als auch der beiden Oktaeder um den Betrag von 1/8 c verschoben sind. Einige Beispiele sollen die Lage der Schwerpunkte der Zwischengitterplätze zeigen.
TKZ-Schwerpunkte im Teilgitter A und B: (0,0,3/8); (1,0,3/8); (-1/2, 1/2 $\sqrt{3}$, 3/8)

Überprüfen wir die Zwischengitterplätze von B, durch Translation um den Vektor t_2 (Gleichung 5) in Gitter A, so ergeben sich folgende neue Schwerpunktlagen: (1,0,6/8); (0,0,6/8), (-1/2, $\sqrt{3}$/2,6/8).

Die Punktlagen der OKZ-Schwerpunkte in den Teilgittern sind: (0, $\sqrt{3}$/3,6/8); (0,$\sqrt{3}$/3,2/8).

Nach der Transformation dieser Zwischengitterplätze von Gitter B in das Gitter A zeigen sich folgende neue Schwerpunktlagen: (0, $\sqrt{3}$/3,5/8); (0, $\sqrt{3}$/3,9/8), wobei die letzteren Koordinaten bereits einen Punkt in der darüberliegenden Einheitszelle angeben. Es ergibt sich wieder ein Verhältnis von 1:1, wenn man die Anzahl der tetraedrisch- und der oktaedrisch-koordinierten Zwischengitterplätze komplexeren Charakters mit der Anzahl der Gitteratome vergleicht.

3.2 Berechnungen und Konstruktionen in einem Gittermodell aus starren Kugeln

In diesem Kapitel sollen auf der Basis eines Modells starrer idealisierte Kugeln räumliche Randbedingungen für Zwischengitterplätze in Abhängigkeit von Atom-, bzw. Ionenradienverhältnisse untersucht werden.

3.2.1 Geometrische Verhältnisse bei Radien gleicher Größe (r_A=r_B) im Zinkblende-, Wurtzit- und Kochsalzgitter

Die geometrische Analyse des elementaren Diamantgitters ist identisch mit der Behandlung des Zinkblendegitters für den Fall, daß das Radienverhältnis r_A/r_B = eins wird Deshalb wird das Diamantgitter als Sonderfall im Rahmen des Zinkblendegitters behandelt.

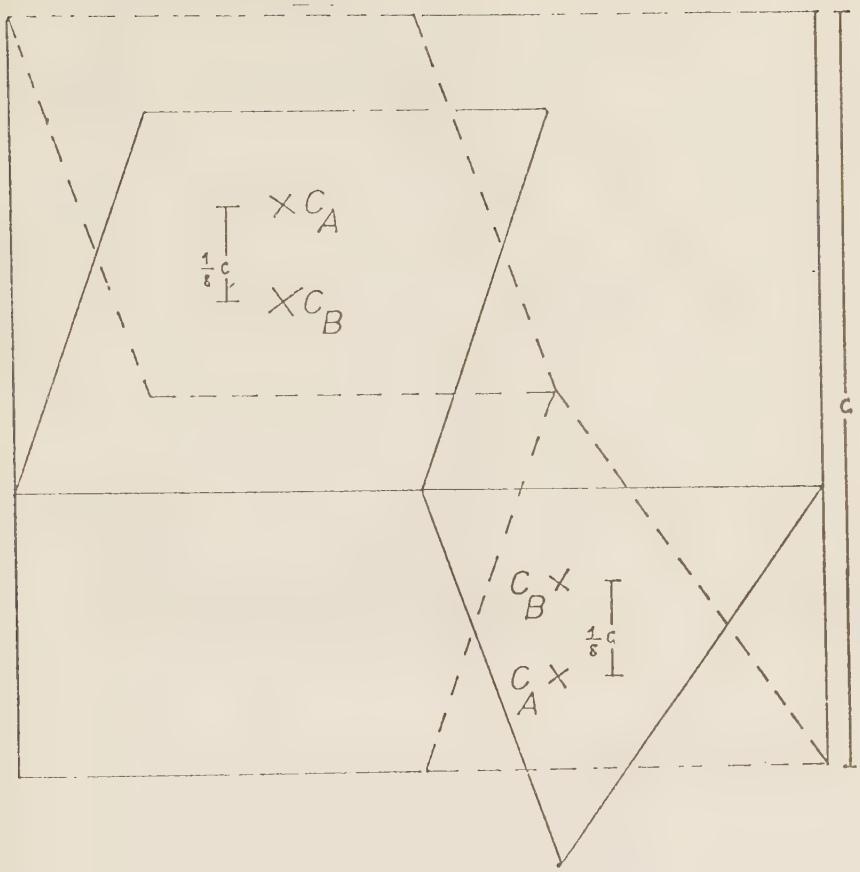


Abb. 3-4 Lage ausgewählter Zwischengitterplätze beider Teilgitter nach ihrer Kombination zum Wurtzitgitter in einer Ebene mit dem Normalenvektor $(a/2, a/2\sqrt{3}, 0)$

Abb. 3-5

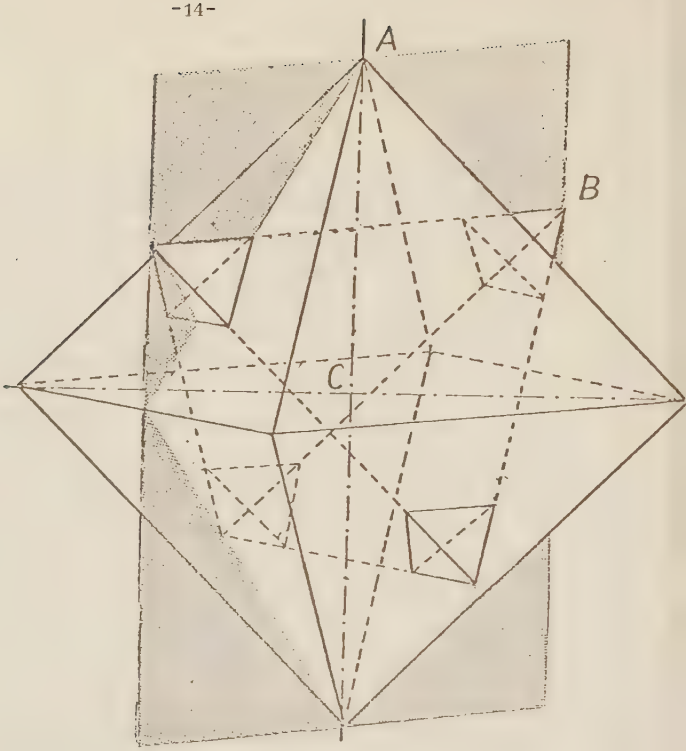


Abb. 3-5 Darstellung der einzelnen Lückentypen bzw. Lückengeometrien durch die Anordnung der Atomzentren im Diamant-, Zinkblendegitter (Kombination einer Oktaederlücke mit einer Tetraederlücke)

Abb. 3-6 Diamantgitter ($r_1 = r_2$):

a) Räumliche Anordnung der Atome um die Gitterlücken

b) Effektive Radien der Atome und der Gitterlücken
Projektionsebene: (110)

r_1 effektiver Radius eines Atoms vom Teilgitter A

r_2 effektiver Radius eines Atoms vom Teilgitter B

r_3 effektiver Radius des Zwischengitterplatzes mit dem Zentrum C

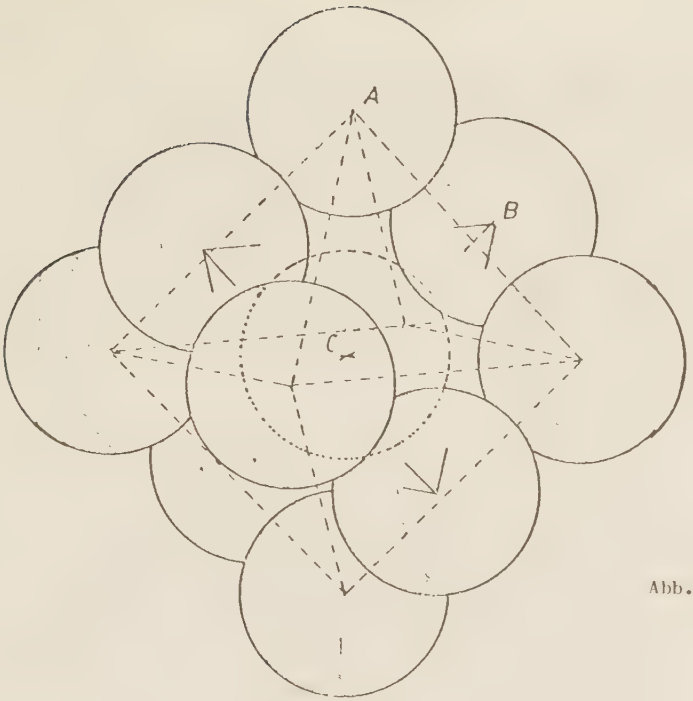


Abb. 3-6a

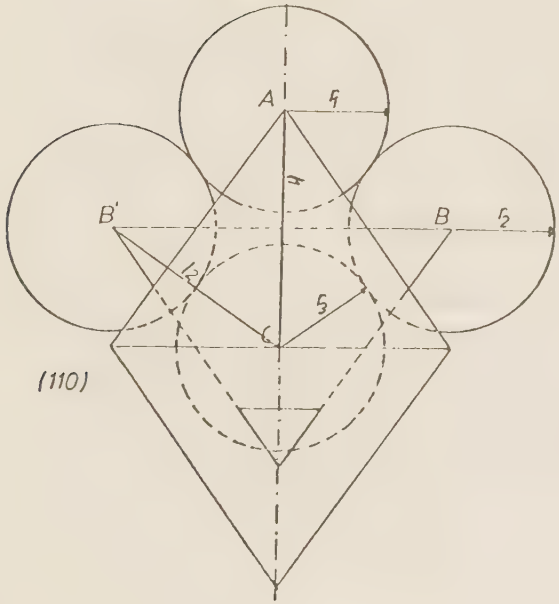


Abb. 3-6b

3.2.1.1 Zinkblendegitter

Im Zinkblendegitter sind die oktaedrisch - und tetraedrisch koordinierten Zwischengitterplätze, wie bereits gezeigt wurde, bezüglich ihres Schwerpunkts in identischen Positionen. Bei der vorliegenden Untersuchung wird der Buchstabe a'als Längeneinheit einer Oktaeder- oder Tetraederkante benutzt, welche mit der Einheitslänge a des kubisch flächenzentrierten Gitters durch den Ausdruck

$$a' = a/_2 \sqrt{2} \qquad (13)$$

verknüpft ist. a'wurde deshalb eingeführt, da diese Größe im kubisch-flächenzentrierten System identisch ist mit der vergleichbaren Größe im hexagonalen System, was nachfolgend die Behandlung des Wurtzitsystems bezüglich eines Vergleichs mit dem Zinkblende- und Kochsalzsystem erleichtert. Im vorliegenden Fall wird der Oktaeder durch die Atome der Sorte A mit dem Radius r_1 gebildet. Die Atome des Teilgitters B mit dem Radius r_2 bilden den Tetraeder (Abb. 3-6b). Der Radius der dazugehörigen Gitterlücke sei r_3, l_1 der Abstand zwischen einer Oktaederspitze und dem Schwerpunkt. Der Abstand zwischen einem B-Atom und dem von den B-Atomen gebildeten Tetraeder sei l_2 (Abb. 3-6b). Abb. 3-5/6a vermittelt einen räumlichen Eindruck des Zinkblende- bzw. Diamantgitters. Diejenige Ebene, in der die Schwerpunkte der relevanten Atome beider Sorten sowie der Schwerpunkte der Gitterlücke liegen, ist in (Abb. 3-5) durch Schattieren herausgehoben. Der Abstand l_2 zwischen der Spitze eines regulären Tetraeders und seinem Schwerpunkt ergibt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen gemäß

$$l_2 = 1/4 \sqrt{6}a' \qquad (14)$$

Wie man aus Abbildung 6b ersehen kann, entspricht l_2 der Summe aus r_3 und r_2. Die Anwendung des Lehrsatzes von Pythagoras führt zu

$$(a/2)^2 + (1/2)^2 = (r_1 + r_2)^2 \qquad (15)$$

$a' = \bar{BB}$; $l_1 = \bar{AC}$; $r_1 + r_2 = \bar{AB}$ ($r_2 = r_1$ definitionsgemäß)

Dies wiederum führt zum Ausdruck

$$r_1 + r_2 = 1/4 \sqrt{6}\, a' \qquad (16)$$

Da $l_2 = r_2 + r_3$ ist, ergibt sich schließlich

$$r_1 = r_2 = r_3 \qquad (17)$$

Das bedeutet, daß alle Radien für den Fall $r_1/r_2 = 1$ die gleiche Länge haben, nämlich 0,3062 a'. Die Gitterlücke weist somit den gleichen Radius wie die Gitteratome auf.

3.2.1.2 Kochsalzgitter

Im Kochsalzgitter fallen die tetraedrisch-koordinierten Gitterlückenschwerpunkte der Teilgitter zusammen, während die Oktaederlückenschwerpunkte mit den Schwerpunkten der Atome bzw. Ionen des jeweilig anderen Teilgitters identisch sind (Abb. 3-2 und 3-7). Die Berechnung der Radienlängen geschieht analog zu derjenigen im Falle des Zinkblendegitters. l_5 stellt den Abstand zwischen einer Tetraederspitze und dem gemeinsamen Schwerpunkt dar, während l_6 der Abstand zwischen zwei Tetraederspitzen ist, die eine Ebene mit dem Schwerpunkt bilden (Abb. 3-8b). r_1 ist die Bezeichnung für die Radien der Atomsorte A, r_2 diejenige für die Atomsorte B, r_3 ist der Radius der Gitterlücke. Da $r_1 = r_2$, ergibt sich für

$$r_1 = l_6/2 = r_2 \qquad (18)$$

und $$r_3 = l_5 - r_1 \qquad (19)$$

Abb. 3-7

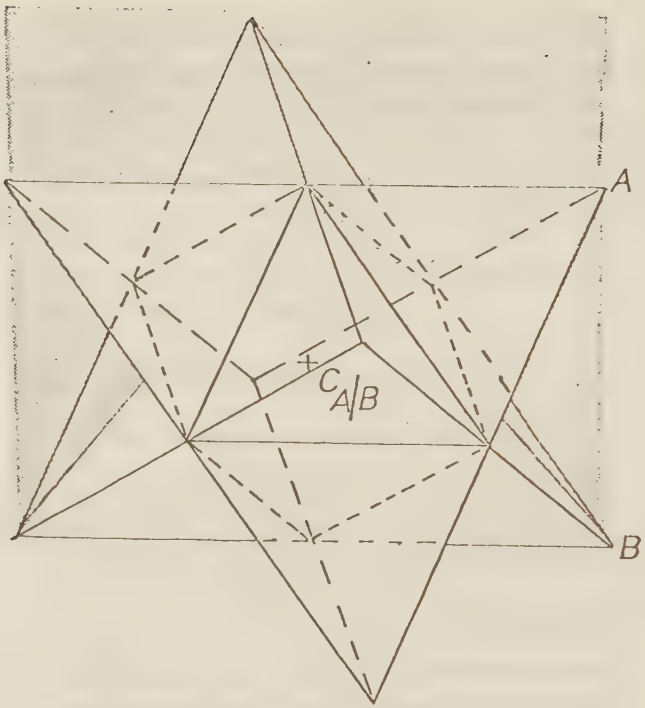


Abb. 3-7 Darstellung der Lückengeometrie im Kochsalzgitter durch die Anordnung der Atomzentren der beiden Teilgitter (Kombination zweier Tetraederlücken)

Abb. 3-8 a) Räumliche Anordnung der Atome um die Gitterlücke im Kochsalzgitter ($r_1 = r_2$)

b) Effektive Radien der Atome und der Gitterlücke im Kochsalzgitter im gleichen Fall

r_1 effektiver Radius der Atomsorte A (Zentrum A)
r_2 effektiver Radius der Atomsorte B (Zentrum B)
r_3 effektiver Radius der Gitterlücke (Zentrum C)

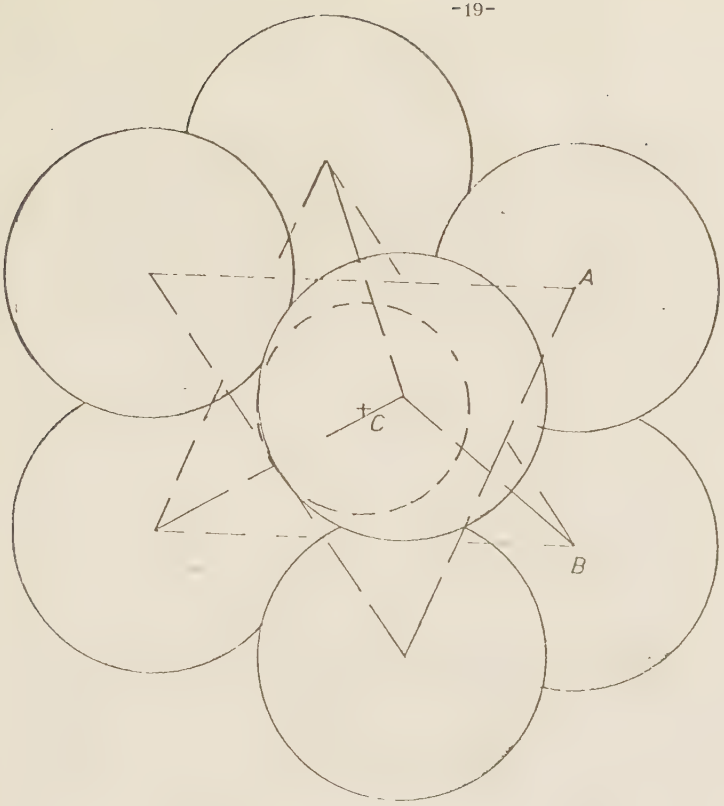


Abb. 3-8a

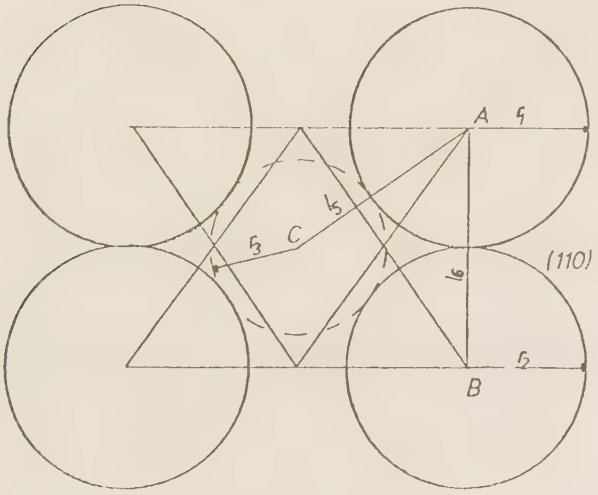


Abb. 3-8b

Aus einfachen geometrischen Überlegungen läßt sich entnehmen, daß die Länge von $l_5 = a' \sqrt{6}/4 = 0{,}6124$ und die Länge von $l_6/2 = a' \sqrt{2}/4$ ist. Daraus folgt:

$$r_3 = a'/4 \; (\sqrt{6} - \sqrt{2}) = 0{,}2588 \; a' \qquad (20)$$

$$r_1 = r_2 = a'\sqrt{2}/4 \quad = 0{,}3535 \; a' \qquad (21)$$

$$r_3 = 0{,}2588 \; a' \qquad (22)$$

Ist, wie im vorliegenden Falle, $r_1/r_2 = 1$, erreicht die Gitterlücke zugleich ihre maximal mögliche Ausdehnung.

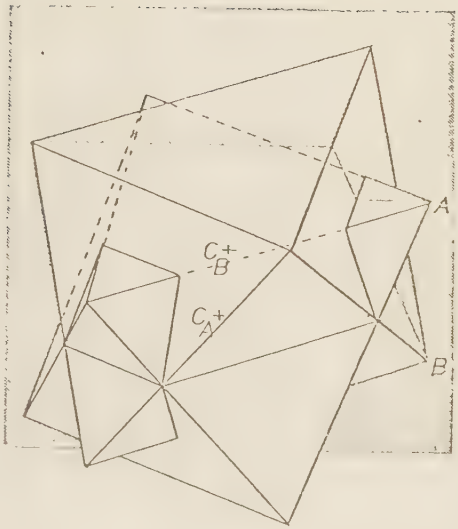
3.2.1.3 Wurtzitgitter

Da, wie bereits im vorangegangenen Kapitel geschildert, die Schwerpunkte der Teilgitterlücken im neuen Gitter nicht übereinstimmen und noch dazu zwei verschiedene Gitterlückentypen vorhanden sind, wird hier die Behandlung der Lückenradien etwas komplizierter. Für jeden Lückentyp muß ein neuer Schwerpunkt gefunden werden, der im Falle einer Variation des Radienverhältnisses auch noch wandert, somit stellt im Falle gleicher Radien der beiden Atomsorten der gemeinsame Schwerpunkt das geometrische Mittel der anderen Schwerpunkte dar (Abb. 3-9a und b). Im Falle der Berührung der Radien einer Atomsorte fällt der gemeinsame Schwerpunkt mit dem Schwerpunkt der Gitterlücke des Teilgitters, das aus den größeren Atomen aufgebaut wird, zusammen. Deshalb ist der betreffende Schwerpunkt hier mit C' gekennzeichnet (Abb. 3-10, 3-11).
Im vorliegenden Beispiel wird der Abstand zwischen dem Schwerpunkt des Oktaederpaares bzw. des Tetraederpaares und dem Mittelpunkt eines A-Atoms mit l_3 bezeichnet (Abb. 3-11 a und b). Schraffierte Ebenen in Abb. 3-9 a und 3-9 b verbinden die betroffenen Atome. Aus den folgenden einfachen Beziehungen ergibt sich dann der Radius der Oktaeder- als auch der Tetraederlücke.

Abb. 3-9

Darstellung der Lückentypen bzw. der Lückengeometrien durch die Anordnung der Atomzentren im Wurtzitgitter

a) Kombination zweier Oktaederlücken



b) Kombination zweier Tetraederlücken

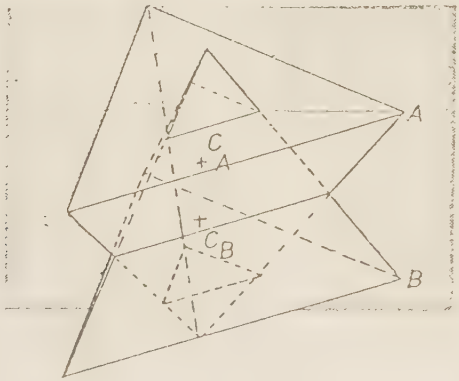


Abb. 3-10 Räumliche Anordnung der Atome um die Gitterlücken im Wurtzitgitter ($r_1 = r_2$)

a) Oktaederlückenpaar

b) Tetraederlückenpaar

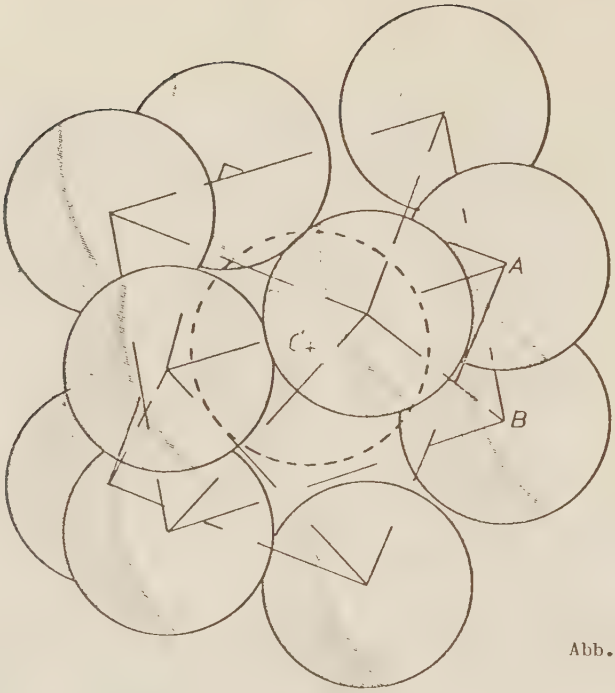


Abb. 3-10a

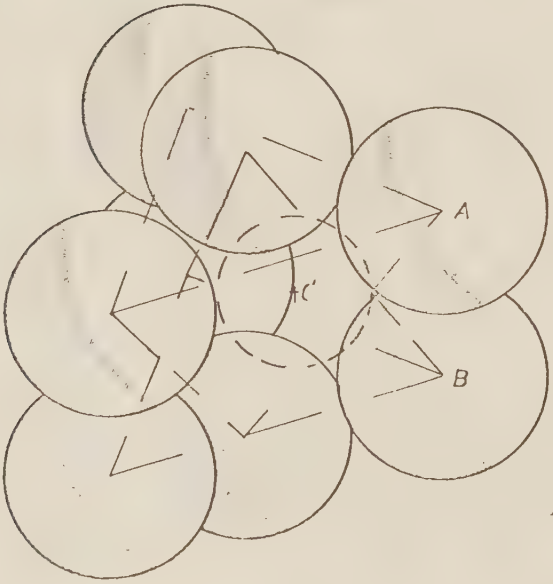


Abb. 3-10b

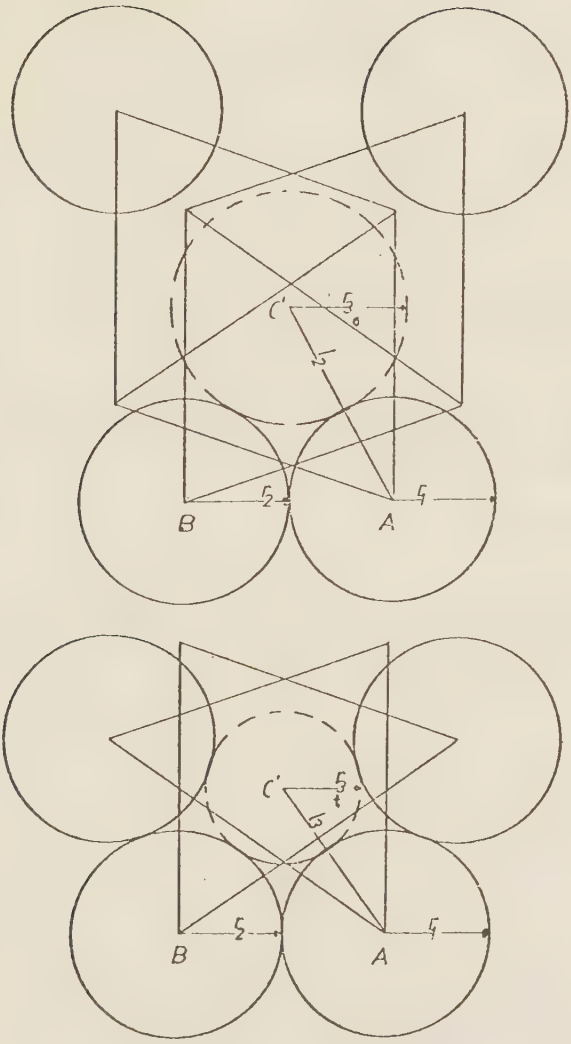


Abb. 3-11 Effektive Radien der Atome und Gitterlücken im Wurtzitgitter für den Fall $r_1 = r_2$; Projektionsebene wie in Abb. 3-4

a) komb. Oktaederlücken

b) komb. Tetraederlücken

r_1, r_2, r_3, effektiver Radius der Atomsorte A,B,C

$$r_1 = r_2 = a'\sqrt{6}/8 = 0.3062\ a' \qquad (23)$$

$$r_3(o) = l_2 - r_1 = 0.3473\ a' \qquad (24)$$

Für das Tetraederpaar erhalten wir:

$$r_3(t) = l_3 - r_1 = \left(3\sqrt{2}/8 - \sqrt{6}/8\right)a' = 0.2241\ a' \qquad (25)$$

Auch hier ergibt sich, wie im Falle des Kochsalzgitters, der größtmögliche Radius für die Gitterlücke, wenn das Radienverhältnis der Gitteratome 1 beträgt.

3.2.2 Veränderung in Größe und Typ der Zwischengitterplätze bei unterschiedlichen Werten von r_A und r_B

3.2.2.1 Zinkblendegitter

Bei diesem Gitter ergibt sich noch ein Sonderfall, wenn sich nämlich alle Sphären, einschließlich derjenigen der Gitterlücke, berühren (Abb.3-12a,b). Dieser Fall läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$r_1 + r_2 = r_3 + r_2;\ r_1 = r_3 = l_{1/2} \qquad (26)$$

In Kombination mit Gleichung (14) ergibt sich:

$$r_1 = r_3 = \sqrt{2}/4\ a' = 0.3535\ a' \qquad (27)$$

und

$$r_2 = \left(\sqrt{6}/4 - \sqrt{2}/4\right)a' = 0.2588\ a' \qquad (28)$$

In diesem Fall erreicht der Radius des Zwischengitterplatzes im Zinkblendegitter seinen Maximalwert bei einer Konfiguration, die in Abbildung 12b der Projektion auf (100) dargestellt ist. Er zeigt zugleich den Schwellwert an, bei dem die oktaedrisch gruppierten Atome die Position des nächsten Nachbarn übernehmen. Das r_A/r_B Verhältnis beträgt dabei 1.366.

Abb. 3-12 a) Räumliche Anordnung der Atome um die Gitterlücke im Zinkblendegitter ($r_1 \neq r_2$, $r_1 = r_3$)
b) Effektive Radien der Atome und Gitterlücken im Zinkblendegitter (Zeichenerklärung analog Abb. 3-6)

Abb. 3-13 a) Räumliche Anordnung der Atome um die Gitterlücke im Kochsalzgitter für den Fall $r_1 \neq r_2$ (r_1 maximale Ausdehnung, r_2 minimale Ausdehnung)
b) Effektive Radien der Atome und Gitterlücken im Kochsalzgitter für den Fall der maximalen Ausdehnung einer Atomsorte: Berührungsfall A/A (Zeichenerklärung analog Abb. 3-8)

Abb. 3-14 Räumliche Anordnung der Atome um die Gitterlücken im Wurtzitgitter für den Fall der maximalen Ausdehnung einer Atomsorte (Berührungsfall A/A)
a) Oktaederlückenpaar
b) Tetraederlückenpaar

Abb. 3-15 Effektive Radien der Atome und Gitterlücken im Wurtzitgitter für den Fall der maximalen Ausdehnung einer Atomsorte (Berührungsfall A/A)
a) Oktaederlückenpaar
b) Tetraederlückenpaar
(Zeichenerklärung analog Abb. 3-11)

Abb. 3-16 Abhängigkeit des effektiven Lückenradius r_3 der verschiedenen Lückentypen von der Differenz der Atomradien $r_1 - r_2$ (a) und vom Radienverhältnis r_1/r_2 (b)

———— Zinkblende (OKZ/TKZ) A_6, B_4
. . . . . Zinkblende (OKZ/TKZ) B_6, A_4
--------- Wurtzit (TKZ/TKZ)
-.-.-.-.- Wurtzit (OKZ/OKZ)
_ _ _ Kochsalz (TKZ/TKZ)

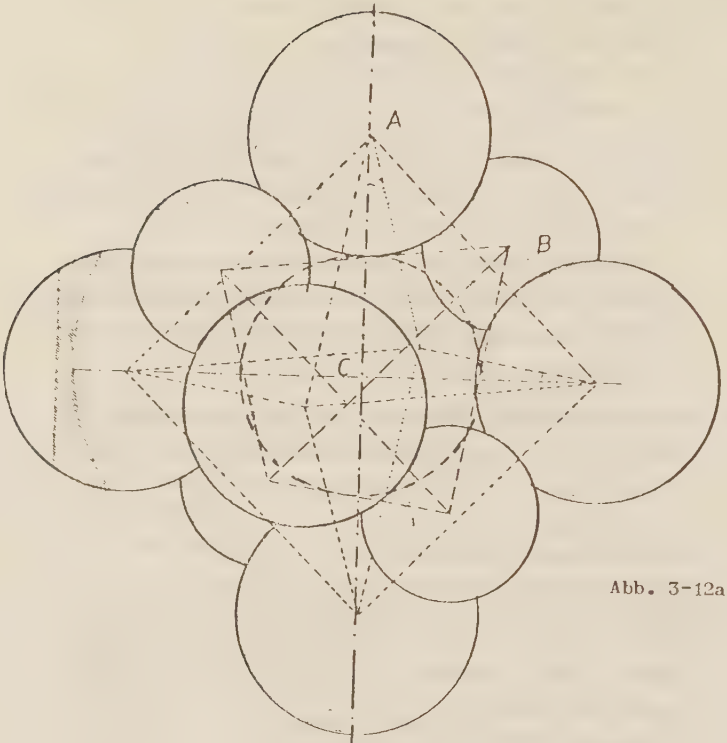


Abb. 3-12a

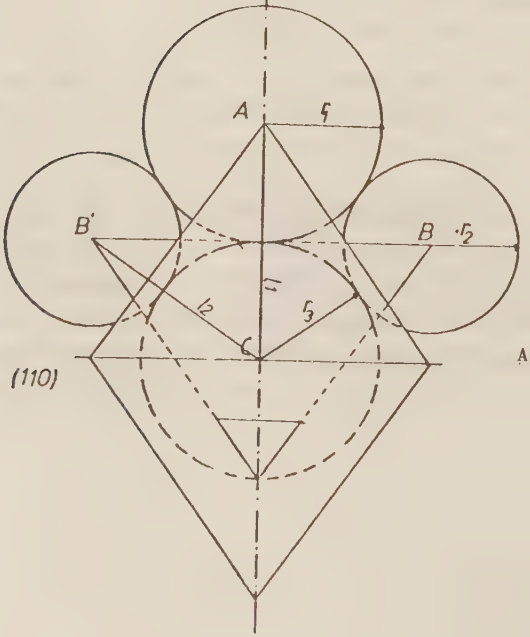


Abb. 3-12b

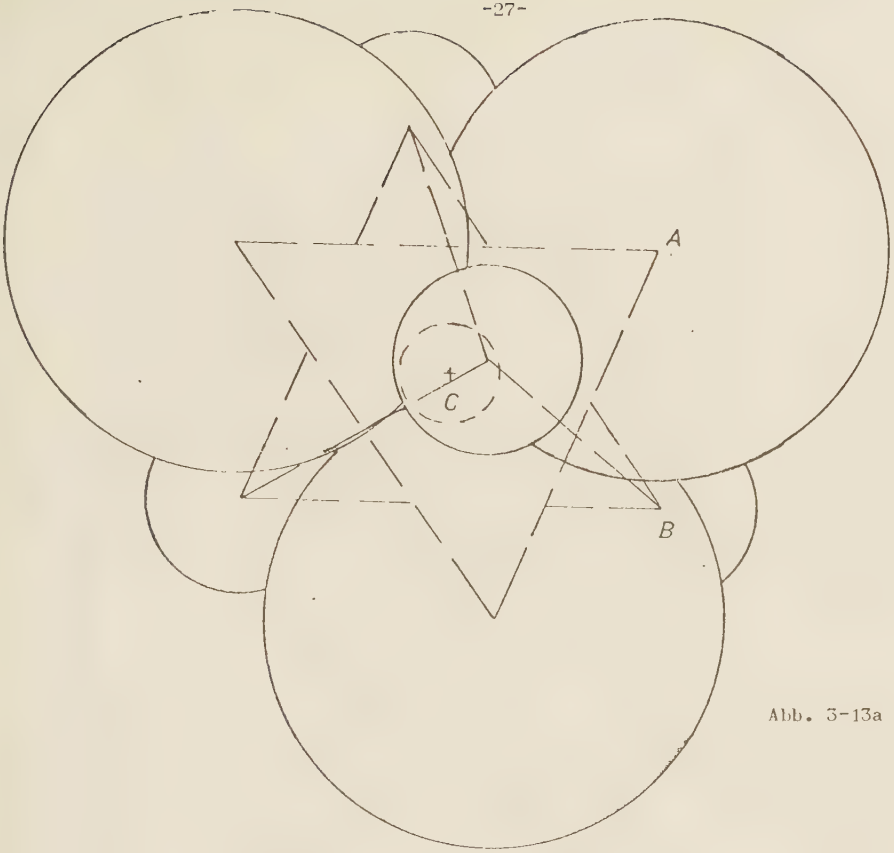


Abb. 3-13a

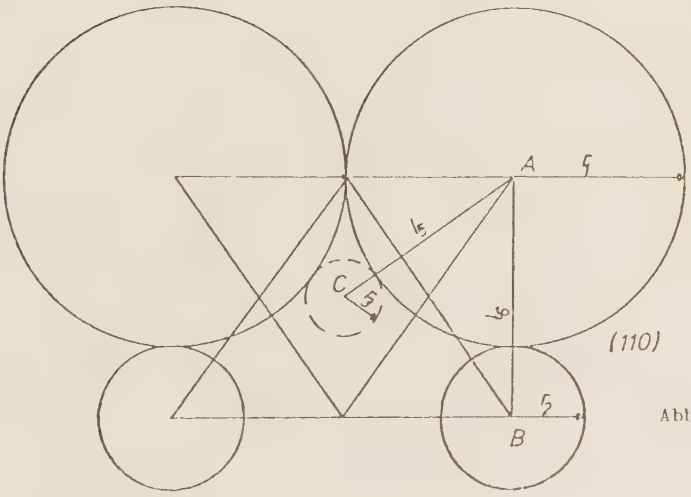


Abb. 3-13b

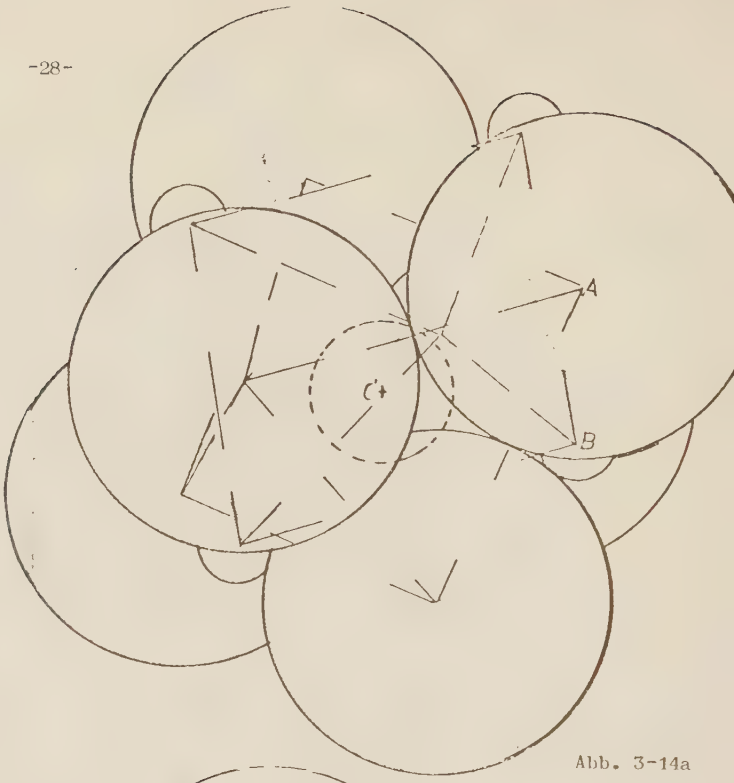


Abb. 3-14a

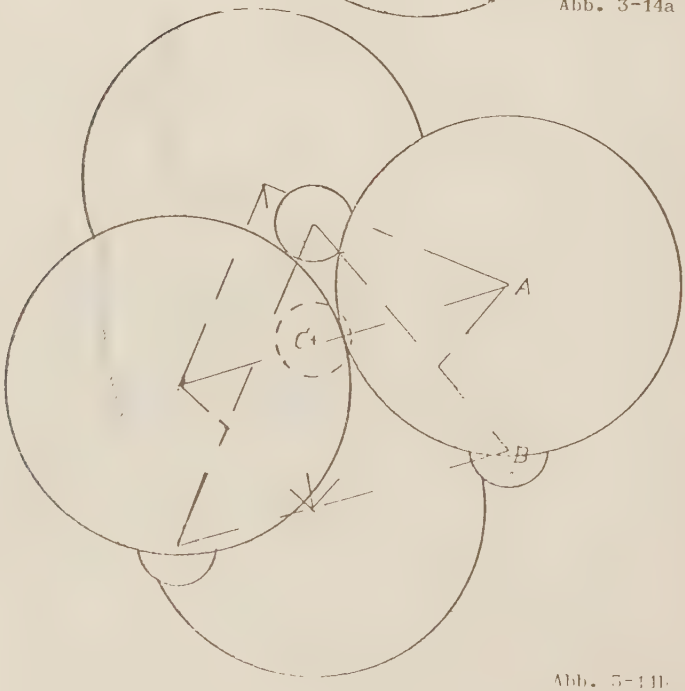


Abb. 3-14b

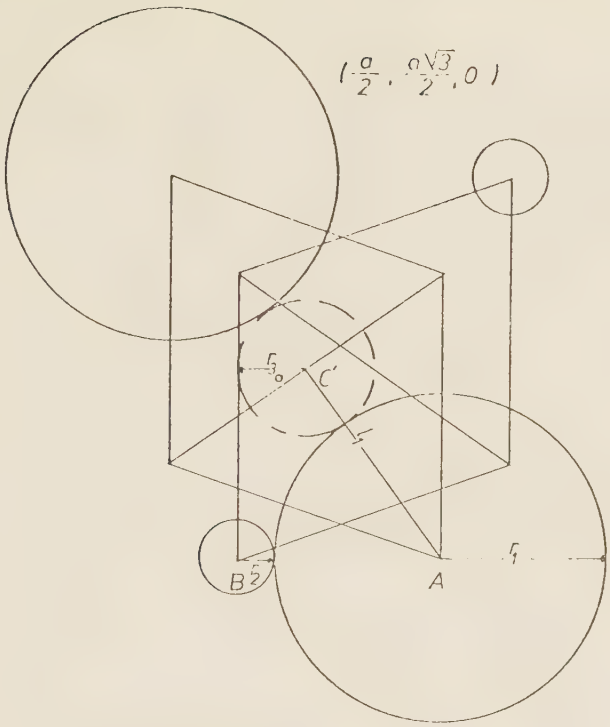


Abb. 3-15a

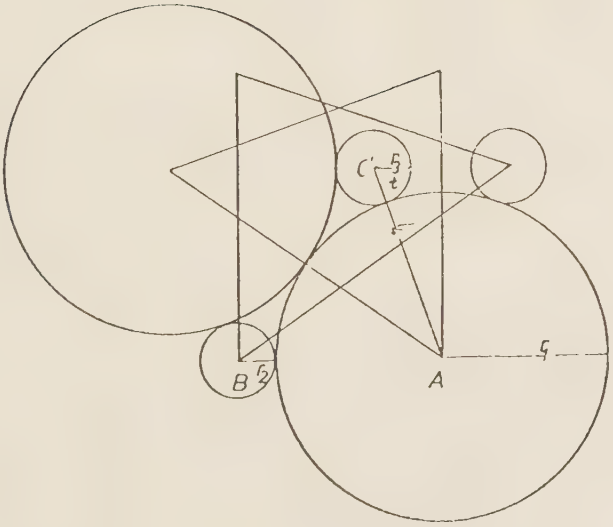


Abb. 3-15b

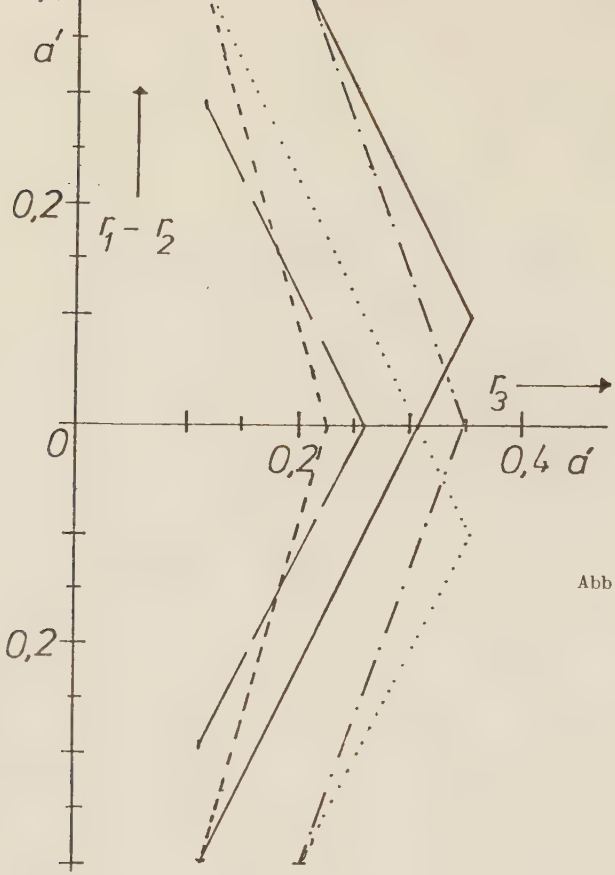


Abb. 3-16a

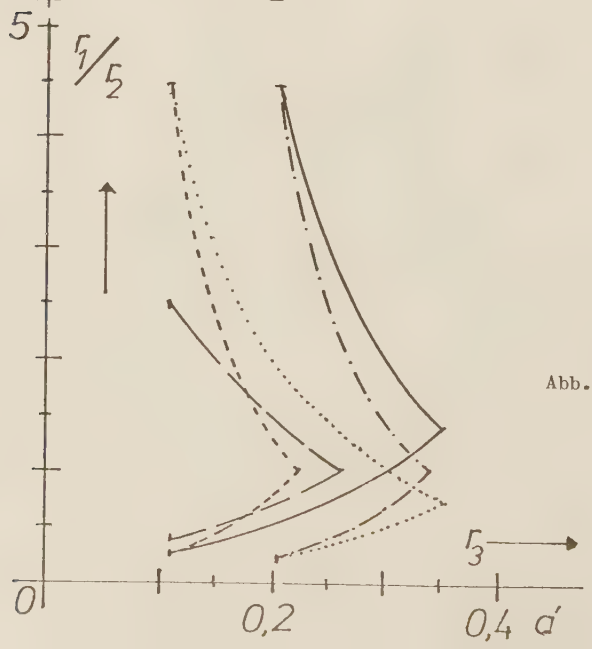


Abb. 3-16b

Da aber auch der Lückenradius bei anderen Radienverhältnissen interessant erscheint, wurde eine Funktion anhand der nachfolgend angegebenen Formeln ermittelt, die den Gitterlückenradius in Abhängigkeit vom Radienverhältnis oder von der Radiendifferenz darstellt. Der allgemeine Weg, die Werte von r_3 zu erhalten, ist durch Gleichung (28) vorgezeichnet:

$$r_3 = \frac{l_1}{2} - \frac{(l_1 - l_2)\ \{(x-n)\}}{2\,x} \qquad (29)$$

wobei x eine willkürlich gewählte, der Genauigkeit halber möglichst große Zahl und n eine Laufzahl von 1 bis x darstellt. Der folgende Ausdruck stellt die Ordinate, d.h. entweder das Radienverhältnis

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{x l_2 + n\,(l_1 - l_2)}{x l_2 - n\,(l_1 - l_2)} \qquad (30)$$

oder Radiendifferenz

$$r_1 - r_2 = \frac{n\,(l_1 - l_2)}{x} \qquad (31)$$

dar, wobei $l_1 = \sqrt{2}/2.a'$ und $l_2 = \sqrt{6}/4.a'$ ist.
Der Endpunkt der Kurve ist dann erreicht, wenn sich die Sphären einer Atomsorte berühren.

3.2.2.2 Kochsalzgitter

Im Kochsalzgitter ist der Lückenradius, wie praktisch an allen anderen Gittern, dann am kleinsten, wenn sich die Ionen bzw. Atome einer Sorte berühren (Abb. 3-13, a,b). Er zeigt zugleich den Schwellenwert an, bei dem die oktaedrisch gruppierten Atome die Position des nächsten Nachbarn übernehmen. Für diesen Fall ist der Gitterlückenradius

$$r_{3(min)} = l_5 - r_{1(max)} = a'\sqrt{6}/4 - a' = 0{,}1124\ \mathbf{a'} \qquad (32)$$

Um wie im vorhergehenden Fall die Abhängigkeit von r_3 vom Radienverhältnis bzw. der Radiendifferenz zu erhalten, wurden folgende Formeln entwickelt:

r_3 ergibt sich aus

$$r_3 = l_5 - r_1 = l_5 - \left[l_6/2 \; (1 + n/x) \right] \qquad (33)$$

Das Radienverhältnis bzw. die Radiendifferenz ergibt sich wie folgt:

$$r_1/r_2 = \frac{(x + n)}{(x - n)} \qquad (34)$$

$$r_1 - r_2 = \frac{l_6 \cdot n}{x} \qquad (35)$$

Die graphische Darstellung dieser Funktionen wird zusammen mit anderen in (Abb. 3-16, a,b) gegeben.

3.2.2.3 Wurtzitgitter

Auch im Wurtzitgitter erreicht der Gitterlückenradius ein Minimum, wenn sich die Radien einer Atomsorte berühren (Abb. 3-14 - 3-15). Da sich die Abstände zwischen dem Schwerpunkt des Lückenpaares und dem Atom A sowohl im Tetraeder als auch im Oktaeder verändert haben, müssen neue Bestimmungsstücke, nämlich l_1 für die oktaedrische (Abb. 3-15a) und l_4 für die tetraedrische (Abb. 3-15b) Koordination eingeführt werden.

Aus geometrischen Gründen ergibt sich für r_3 der Oktaederlücke

$$r_1 = a/2 \qquad (36)$$

$$r_{3(o)} = \frac{(\sqrt{2}-1)\, a'}{2} = 0{,}2071\, a' \qquad (37)$$

$$r_2 = (3/4\sqrt{2}/3 - 1/2) \cdot a' = 0.1124\ a' \qquad (38)$$

und r_3 der Tetraederlücke

$$r_{3(t)} = \frac{r - 2}{4} \cdot a' = 0.1124\ a' \qquad (39)$$

Es zeigt sich, daß der Tetraederlückenradius in diesem Falle den gleichen Wert hat wie der Radius der kleineren Atomsorte. Die Abhängigkeit des Gitterlückenradius vom Radienverhältnis bzw. von der Radiendifferenz kann wieder wie folgt abgeleitet werden:

$$r_3(0) = l_2 - r - n/x\ (\Delta r - 1) \qquad (40)$$

$$r_3(t) = l_3 - r - n/x\ (\Delta r - 1) \qquad (41)$$

$$r_1 - r_2 = \frac{2n\ \Delta r}{x} \qquad (42)$$

$$r_1/r_2 = \frac{xr + n\ \Delta r}{xr - n\ \Delta r} \qquad (43)$$

$$\Delta l = \begin{cases} \text{für OKZ } l_1 - l_2 \\ \text{für TKZ } l_4 - l_3 \end{cases}$$

$$\text{für } l_1 = \frac{a'}{\sqrt{2}} = 0{,}7071\ a'$$

$$l_2 = 0{,}6535\ a'$$

$$l_3 = \frac{3\ a'}{4\sqrt{2}} = 0{,}5303\ a'$$

$$l_4 = \frac{1\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\ a' = 0{,}6124\ a'$$

$$\Delta r = \left.\begin{matrix} \text{für OKZ} \\ \text{für TKZ} \end{matrix}\right\} r_1\ (\text{max}) - r$$

r = r_1 für den Fall, daß $r_1 = r_2$ bzw. $r_a = r_b$

x = willkürliche Zahl, $n = 0{,}1 \ldots\ldots x$

Es wurde ebenfalls untersucht, inwieweit sich der Lückenradius bei einer Stauchung oder Streckung entlang der c-Achse verändert. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich der fragliche Radius sowohl bei einer Stauchung als auch bei einer Streckung vergrößert; der Unterschied ist aber bei den an Realkristallen gemessenen c/a-Verhältnissen dermaßen gering, daß er sich im Rahmen der hier vorgestellten Abmessungen zeichnerisch nicht mehr darstellen läßt.

3.2.3 Graphische Darstellung (Übersicht) der Abhängigkeit von r_3 bei den verschiedenen Gittertypen

Man kann zwischen vier verschiedenen Gitterlückenradien unterscheiden, die im Falle der Abb. 3-16a der Differenz der dazugehörigen Atomradien und im Falle der Abb. 3-16b dem Radienverhältnis der Atomradien gegenübergestellt werden. Abb. 3-16a,b zeigen, daß bis auf das Zinkblendegitter alle anderen Gitter ihr Gitterlückenmaximum dann erreichen, wenn die Werte der Radien beider Atomsorten identisch werden, wobei noch auf den symmetrischen Verlauf der Geraden in Abb. 16a hinzuweisen bleibt. Anders verhält sich der Gitterlückenradius im Zinkblendegitter. Wie aus Abb. 16b ersichtlich ist, wird hier der Maximalwert des Lückenradius beim Radienverhältnis $r_1/r_2 = 1{,}366$ erreicht, welcher zugleich den größten in allen drei Gittern realisierbaren Radius darstellt ($A_4 \longrightarrow B_6$; $B_4 \longrightarrow A_6$). Durch formales Vertauschen der Radien und der Atombezeichnung geschieht eine Umkehrung der Koordination im Sinne von A_6, B_4 zu B_6, A_4 mit den dazugehörigen auf a' bezogenen Gitterlückenradien (Abb. 16a,b) wobei dann das Maximum des Gitterlückenradius bei $r_1/r_2 = 0{,}73$ auftritt. Für eine Ausnahme anderer Art sorgt noch das Kochsalzgitter, dessen minimales Radienverhältnis nämlich bei weitem nicht die geringen Werte der anderen Gitter erreicht, was der Radienverhältnisregel für die jeweiligen Koordinationszahlen entspricht [3/4, 3/5].

Beim Radienverhältnis von etwa 1,1 entspricht der tetraedrisch koordinierte Gitterlückenradius im Zinkblendegitter dem der Doppel-Oktaederlücke im Wurtzitgitter. Der Tetraederlückenradius des Kochsalzgitters zeigt denselben Wert wie die tetraedrisch koordinierte Gitterlücke im Wurtzitgitter, wenn die Radienverhältnisse sich dem Wert von etwa 1,68 bzw. 0,59 annähern. Die kleinsten Lückenradien werden immer dann erreicht, wenn sich die Radien einer Atomsorte berühren. Die für die Radienverhältnisse geschilderten Beziehungen gelten in ähnlicher Form auch für die Radiendifferenzen. Weiterhin ist bemerkenswert, daß das Zinkblendegitter die größte "Spannweite" bezüglich der Größe des Lückenradius hat.

1. Intrinsive Defekte im Diamantgitter

1.1 Verschiedene Zustandsformen von "nulldimensionalen" Kristallbaufehlern (Punktdefekte)

Wie in Abschnitt 3 bereits beschrieben, kann man sich das Diamantgitter als eine Kombination zweier ineinandergestellter, dichtestgepackter (kubisch-flächenzentrierter) Teilgitter vorstellen. Eine solche Atomanordnung ist durch eine sehr offene Bauweise charakterisiert, in der man bei Anwendung des Modells starrer Kugeln erkennt, daß die Anzahl und der Radius der einzelnen Gitteratome der Anzahl und dem Radius der Zwischengitterplätze entspricht. Es zeigt sich, daß hier nur eine einzige Art von Zwischengitterkonfiguration existiert. Treten, wie beim Zinkblende-Typ, zwei unterschiedliche Bindungspartner auf, ist das Verhältnis ihrer effektiven Radien jedoch von grundsätzlichem Einfluß auf die Gruppierung der nächsten Nachbarn um eine solche Zwischengitterposition.

Explizit sei hier vermerkt, daß ein Zwischengitterplatz natürlich keine Gitterstörung darstellt. Sein Aufbau ist jedoch wichtig als Milieu im Sinne energetischer Betrachtungen über die Stabilität von Eigen- oder Fremdzwischengitteratomen. Um die thermodynamische Situation der intrinsiven Defekte in erster Näherung darstellen zu können, soll zunächst auf elementare Mechanismen näher eingegangen werden. Unter der Voraussetzung eines <u>bei Raumtemperatur</u> gewachsenen Kristalls ergibt sich bei Temperaturerhöhung eine spontane Bildung von Frenkeldefekten nach folgendem Schema

$$M_M \longrightarrow V_M + M_i \qquad (\text{oder } V_M^- + M_i^+)$$

(Für Elemente M im Diamantgitter bzw. im kationischen Teilgitter des Zinkblendetyps).

Das Verhältnis der Anzahl der (paarweisen) intrinsiven Punktdefekte, sozusagen in Momentaufnahme, zur Anzahl der regulären Gitteratome kann durch folgende Temperaturfunktion ausgedrückt werden:

$$\frac{N_F}{N_M} = e^{\frac{-E_F}{2RT}} \qquad (44)$$

N_F Anzahl der Frenkelfehlordnungs-Paardefekte
N_M Gesamtzahl der Gitteratome (Gitterplätze)
E_F Energie der Frenkelpaarbildung pro Mol

In einem nachfolgenden Vorgang wird der sterisch oder elektrostatisch weniger begünstigte Punktdefekt an eine Stelle niedrigerer Energie wandern, welche sich üblicherweise als eine äußere oder innere Oberfläche anbietet. So wird sich nach einer gewissen Zeit, bei gegebener Temperatur, die eigentliche Gleichgewichtskonzentration an intrinsiven Punktdefekten einstellen. Die Temperaturabhängigkeit der Frenkeldefekte bezüglich Gleichung (44) ist eine idealisierte Darstellung, die nur für den Fall starker polarer Verbindungen (z.B. bei CuX) der Realität verhältnismäßig nahekommt.

Andererseits ist eine Gleichung, die sich nur mit der Existenz von Leerstellen befaßt, allenfalls auf die dichtgepackten Metallgitter anwendbar:

$$\frac{N_{V(M)}}{N_M} = e^{\frac{-E_{V(M)}}{RT}} \qquad (45)$$

$N_{V(M)}$ Anzahl der Leerstellen
N_M Gesamtzahl der Gitterplätze
$E_{V(M)}$ Energie für die Bildung eines Mols an Leerstellen (Richtwert: der halbe Betrag der Sublimationsenthalpie)

Indirekte Messungen, wie die der Temperaturfunktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 4-1), erlauben uns die Annahme, daß bei einer Anzahl typischer Halbleiter eine echte Koexistenz zwischen Leerstellen und besetzten Zwischengitterplätzen bei hohen Temperaturen vorhanden ist.

Wie und in welcher Größenordnung intrinsive Punktdefekte agglomerieren oder zu irgendwelchen Grenzflächen wandern, muß für jeden Einzelfall geklärt werden. Das Einstellen von Gleichgewichten bei hohen Prozeßtemperaturen und ihre zeitliche oder örtliche Variation durch spezielle Arbeitsbedingungen ist ein Forschungsgebiet, das auch heute noch am Anfang seiner Entwicklung steht. Ähnlich dem Elektron-Loch-Gleichgewicht oder dem Dissoziationsgleichgewicht von Wasser können wir auch für eine Verbindung MX eine Gleichgewichtsbeziehung angeben [4/17]:

$$(V_M) \times (M_i) = K_T \quad (V_M \neq M_i \text{ als Normalfall}) \qquad (46)$$

Je mehr wir uns auf das ungeladene (elementare) Diamantgitter beziehen, desto stärker wirken sich äußere oder innere Spannungen aus. Prinzipiell ist eine Leerstelle komprimierbarer als ein Gitteratom. Umgekehrt erzeugt ein mit gleichen Atomen besetzter Zwischengitterplatz ein kompressives Spannungsfeld. Je nach Art der Deformation kann man eine erhöhte Konzentration an solchen Punktdefekten in denjenigen Gitterbereichen finden, wo sie jeweils die notwendige Spannungsverminderung auszulösen gestatten.

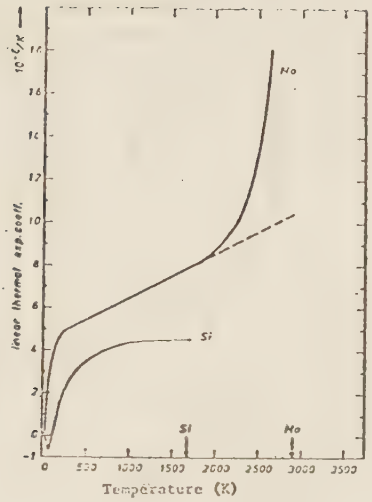
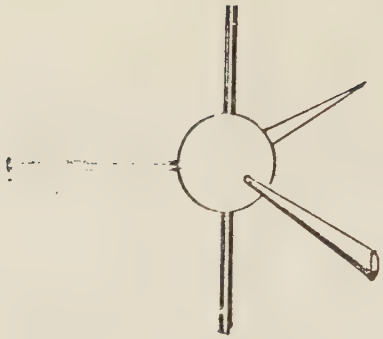


Abb. 4-1

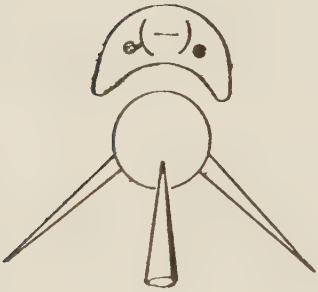
Abb. 4-1 Makroskopischer Effekt der (intrinsiven) Defekterzeugung in Si am Beispiel des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten - im Vergleich dazu Mo [4/1]

Abb. 4-2 Besondere elektronische Zustände in einem gestörten Siliciumgitter:

a) Pseudo-Phosphoratom (PF_5-Typ)
b) Pseudo-Phosphoratom (PH_3-Typ)
c) Pseudo-Aluminiumatom (BCl_3-Typ)
d) Neutralatom mit ungebundenem Elektron ("dangling bond")

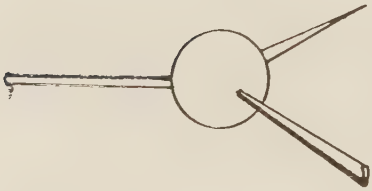


sp^3d a

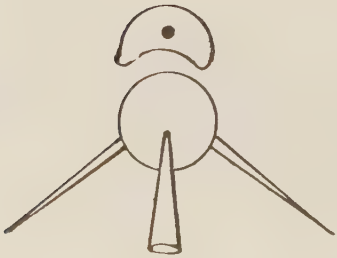


sp^3 b

(+)



sp^2 c



"sp^3" d

Abb. 4-2

Deshalb treten lokale Spannungsfelder und makroskopisch verspannte Zonen um ein eingelagertes Fremdatom stets in Wechselwirkung mit fundamentalen Punktdefekten oder ihren "Kondensationsprodukten".
Unseres Wissens wurden noch keine mathematischen Beziehungen aufgestellt, die in der Lage wären, diese Sachlage vollständig zu beschreiben. Als grobe Beziehung kann jedoch, demonstriert am Beispiel Silicium, gelten:

$$\frac{N\,(V_{Si})}{N\,(Si_i)} = f\,/\,\pi\,/ \qquad (47)$$

wobei π die integrale Gitterverspannung angibt (+ kompressiv, - dilatativ) [4/1].

Einen weiteren Einfluß, speziell in Halbleitern, üben die Konzentrationen der freien Ladungsträger auf das Gleichgewicht aus. Wir können als gesichert annehmen, daß Form (eff. Radius), Konzentration und Beweglichkeit der Leerstellen durch ihre Ladung beeinflußt wird. Bevorzugt ist offensichtlich der Einfang von Elektronen (e^-). Das gleiche gilt natürlich auch für die Eigen-Zwischengitteratome und ihre Wirkung auf Defektelektronen (e^+). Dazu läßt sich ein der Gl. (47) ähnlicher Ausdruck formulieren [4/1]:

$$\frac{N\,(V_{Si})}{N\,(Si_i)} = f\,/\,e\,/ \qquad (48)$$

Nachfolgend wird versucht, die beschriebenen Wechselwirkungen durch die Ausbildung von drei- und fünfbindigen Siliciumatomen (Abb. 4-2) wie auch durch Einführen von Fünf- und Siebenringsystemen zu ergänzen. Durch Entfernen eines Siliciumatoms aus seiner tetraedrischen Gitterumgebung wird eine Leerstelle erzeugt. Eine solche Leerstelle ist (schematisch) umgeben von vier dreifach gebundenen Si-Atomen (Abb. 4-3) von Typ d der Abb. 4-2. Cohen [4/2] hat die

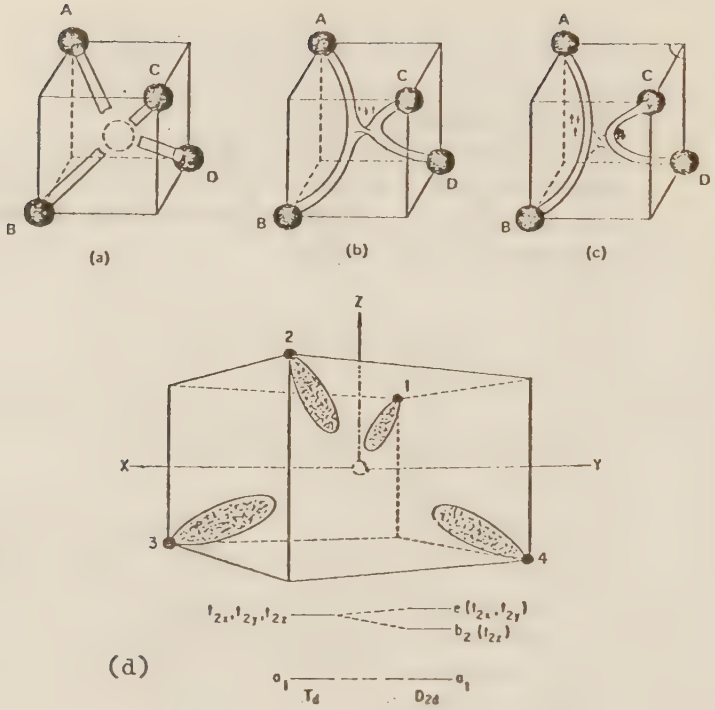


Abb. 4-3 Schematische Darstellungen der möglichen Bindungszustände in einer Leerstelle

a) Vier "dangling bonds" um eine Leerstelle

b) V^+ Drei Elektronen-Konfiguration

c) V^- Fünf Elektronen-Konfiguration (a,b,c nach [4/14])

d) Orbitalschema einer Leerstelle (nach [4/15])

gestörte Zone um eine Leerstelle theoretisch untersucht, war aber nicht in der Lage, sich klar für eine komprimierte oder expandierte Form zu entscheiden. Es kann ggf. an der speziellen Geschichte des Kristalls liegen, welcher Version der Vorzug gegeben wird.

Oft wird angenommen, daß das mechanische Spannungsfeld spätestens nach der sechsten Koordinationssphäre soweit abgebaut ist, daß das Gitter weiterhin als spannungsfrei betrachtet werden kann. Ausgehend von quasi-statistischen Untersuchungen hat aber Mambriani [4/3] gezeigt, daß derartige Verspannungszonen wesentlich weiter reichen, als bisher angenommen wurde. Um die Ladung auszugleichen, muß dann natürlich ein dreibindiges Si^{+}-Atom eingesetzt werden. Die sich daraus ergebende Struktur beinhaltet Fünfeckstrukturen mit verlängerten Bindungsabständen, um das fünfbindige Si^{-}-Atom in der Nachbarschaft eines weitgehend planar auftretenden Si^{+} (Pseudoboratom).
(Abb. 4-4) zeigt die Positionen von Zwischengitterplätzen im Diamantgitter. Da die stark gerichteten Bindungen eines dort untergebrachten Eigen-Zwischengitteratoms es nicht erlauben, eine stabile Lage einzunehmen, wurden verschiedene Versuche unternommen, dieses Problem einer Lösung näherzubringen.

Abb. 4-5 a,b zeigt einen der ersten Ansätze hierzu. Hier ersetzt das "split interstitial" ein Gitteratom durch zwei benachbarte, deren gemeinsamer Schwerpunkt auf der ehemaligen Atomposition liegt. Seeger [4/4] hatte ähnliche Lösungen für die kovalente Diamantstruktur angeboten (Abb. 4-6), später aber das vorhergehende Modell zugunsten eines sog. extended self-interstitial überarbeitet.

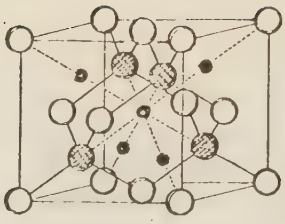


Abb. 4-4

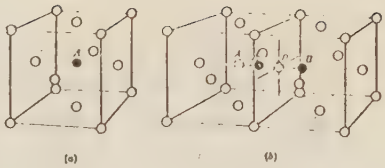


Abb. 4-5

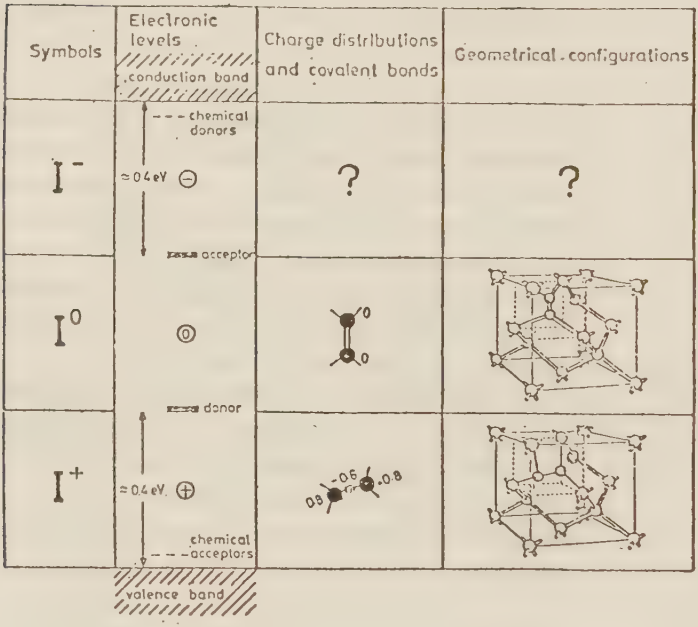


Abb. 4-6

Abb. 4-4 Gitteratome (⊗ ○) und Zwischengitterpositionen (●) im Diamantgitter

Abb. 4-5 Raumzentriertes (a) und aufgespaltenes (b) Eigen-Zwischengitteratom in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter [4/16]

Abb. 4-6 Erster Vergleich der (vermutlichen) Eigenschaften von geladenen und ungeladenen Eigen-Zwischengitteratomen durch Seeger [4/4]

Ein anderes, ebenfalls idealisiertes Modell kann durch die Einführung fünfbindiger Si^{-}-Atome entwickelt werden. Abb.4-7 zeigt ein Zwischengitteratom umgeben von 4 fünfbindigen Atomen. Das dadurch erhaltene Bindungssystem ist sehr symmetrisch. In diesem Fall lassen sich rechteckige Strukturelemente des Gitters erkennen. In der Praxis haben wir eine gewisse Neigung der fünfbindigen Atome zur sp^3d-Hybridbildung zu erwarten, was dann die Ursache ist für verzerrte Bindungen aufgrund verschiedener Atomabstände. Ebenso können hier Fünfeck- und Siebeneck-Strukturelemente unter bestimmten Restaurationsbedingungen als Gitterbereiche auftreten (Abb. 4-7).

Die Strukturelemente, die zur Restauration von Bindungen bzw. zum Spannungsabbau dienen können ("dangling bonds", 3 und 5-bindige Si-Atome, verzerrte Bindungen etc.) werden auch in den nachfolgend beschriebenen Defekten höherer Dimensionalität von Nutzen sein, um die Gitterstabilität sicherzustellen.

4.2 Gitterdefekte zunehmender Komplexität als Kombination elementarer Formen gestörter Bindungszustände

Die nachfolgend beschriebenen Gitterdefekte kann man prinzipiell als Kondensationsprodukt einer größeren Zahl von Punktdefekten im Sinne ihrer Energieverminderung verstehen. Die Natur solcher Defekte ist meist amphoter zu nennen, da sie ein Ergebnis korrespondierender Dehnungs- bzw. Druckspannungsfelder sind, deren Auswirkungen sich in den elektrischen wie auch in den Bindungseigenschaften verdeutlichen.

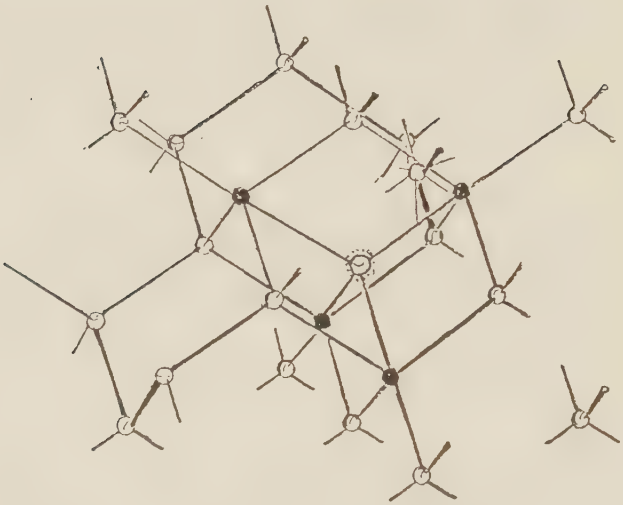


Abb. 4-7 ● Fünfbindiges Si-Atom

○ Eigen-Zwischengitter-Atom

Abb. 4-7 Durch fünfbindige Si-Atome stabilisierter Eigenzwischengitterplatz ("self-interstitial")

Abb. 4-8 Prinzip einer Stufen- bzw. Schraubenversetzung ($\vec{b}$ Burgersvektor, L Versetzungsachse)

a,b einfachstes Zylindermodell (Stufe/Schraube)

c,d Modellfall beim kubisch-primitiven Gitter (Stufe, Schraube)

e,f Burgersumlauf (e) im Primitivgitter um eine Stufen(Linien-)versetzung L mit nachfolgender Ermittlung von b über das restaurierte Gitter (f)

Abb. 4-9 a) Ungestörtes Diamantgitter mit (111) als Basisfläche

b) Projektion von a) in die $(1\bar{1}0)$Ebene

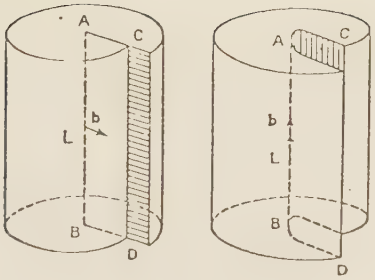
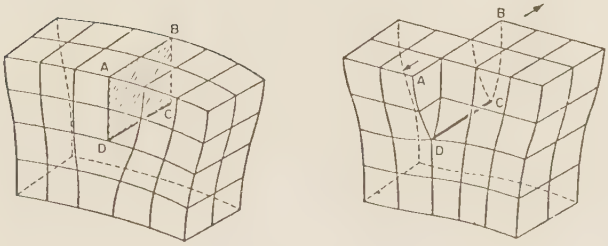
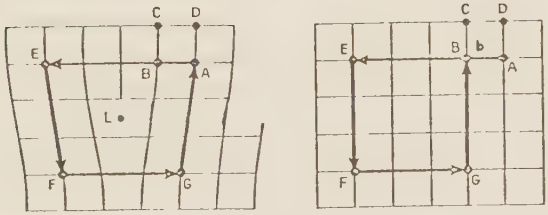


Abb. 4-8

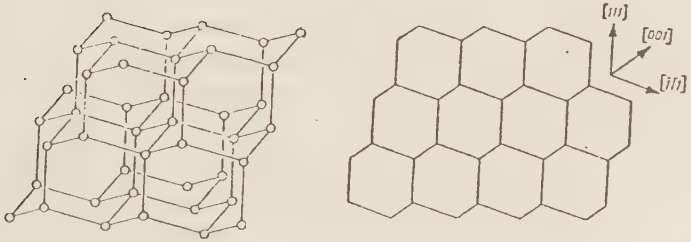
a, b



c, d



e, f



a b

Abb. 4-9

4.2.1 Versetzungen

Nulldimensionale Defekte können - besonders in mechanischen Spannungsfeldern - zu eindimensionalen Gitterstörungen agglomerieren (Versetzungen), die ggf. den Kristall in allen drei Raumrichtungen durchdringen. Das Vorhandensein von Versetzungen bedingt natürlich innerhalb des Kristalls eine lokale Erhöhung der mechanischen Energie. Man unterscheidet prinzipiell zwei Typen von Versetzungen:

1) Reine Stufenversetzungen, deren Burgersvektor einen Winkel von 90^{o} mit der Versetzungslinie bildet und 2) reine Schraubenversetzungen, deren Burgersvektor koaxial zur Schraubenachse liegt. Abb. 4-8a-d zeigt schematisch diese beiden Idealfälle. Der Burgers-Vektor b einer Versetzung beschreibt nach Theis [3/39] den Betrag und die Richtung des Elementarschritts der Gleichung und ist der Translationsvektor des Gitters in Richtung des kürzesten Identitätsabstandes. Wird im intakten Gitter ein Umlauf um die Versetzung vollzogen (als Gedankenexperiment), so entsteht ein Schließungsfehler. Der dann vom Endpunkt zum Anfangspunkt des sog. Burgers-Umlaufs weisende Gittervektor ist der Burgers- oder Gleitvektor der Versetzung (Abb. 4-8e,f). In Realkristallen hat man es oft mit gemischten Formen zu tun, die jeweils durch die Winkel, die ihre Burgersvektoren mit den Versetzungsachsen bilden, charakterisierbar sind. Folgt man Hornstra [4/5], so können die meisten Untersuchungen auf solche Versetzungen beschränkt werden, deren Burgersvektor die [110]-Orientierung besitzt, da jede Richtung im Diamantgitter aus der Summe von Bewegungen in [110]-Richtung gebildet werden kann:

$$[111] = 1/2\,[110] + 1/2\,[101] + 1/2\,[011]$$

Aus der Vielzahl der möglichen Versetzungen sollen im Folgenden einige im Sinne der Arbeit wichtige Beispiele aufgeführt werden.

4.2.1.1 Stufenversetzungen

Die reine Stufenversetzung im Diamantgitter zeichnet sich durch einen Burgersvektor in [110]-Richtung und eine Versetzungslinie in [1$\bar{1}$0]-Richtung aus, wobei die (001)-Ebene zur Gleitebene wird. Abb. 4-10 a,b zeigt die Verhältnisse an einer derartigen Versetzung im Vergleich zum ungestörten Gitter (Abb. 4-9a,b),wobei zu erkennen ist, daß in der Gegend der Versetzungsachse eine Gitteraufweitung existiert, die von freien Bindungen (hier zwei pro Atom) durchdrungen wird. Diese Tatsache wird häufig zur Erklärung bevorzugter Präzipitationseffekte entlang einer Stufenversetzung herangezogen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei tetraedrisch gebundenen Gitteratomen sind die Bindungsfunktionen (Orbitale) der valenzmäßig nicht abgesättigten Atome durch ihre nächsten Nachbarn deformiert [4/6].

Zur Beschreibung der eben gezeigten Stufenversetzung läßt sich jedoch ein weiteres Modell heranziehen, das eine echte Alternative zu demjenigen darstellt, das auf der Basis freier Bindungen entwickelt wurde. Durch die Ausbildung von sieben- und fünfeckigen Kanälen, anstelle sechseckiger Strukturen, im umgebenden ungestörten Gitter (Projektion in [1$\bar{1}$0]-Richtung),werden relativ geringfügige energetische Veränderungen im kovalenten Bindungssystem ausgelöst (Abb. 4-10b). Diese Variante kommt dadurch zustande, daß die Atome der Versetzungskante in Abb. 4-10a entfernt und die dadurch entstandenen beiden mit je einer freien Bindung pro Atom nicht abgesättigten Atomreihen untereinander verbunden werden.

Teilversetzungen haben als gemeinsames Merkmal die Verkürzung des Burgersvektor im Vergleich zum Einheitsvektor des

entsprechenden Gitters. Ihre Existenz ist sehr stark verknüpft mit der von Stapelfehlern oder Zwillingen bzw. Präzipitaten im Kristallinneren. Es handelt sich hier um aufgespaltene Stufenversetzungen, die durch spezielles "Misfit" zwischen Agglomeraten von Eigen- oder Fremdatomen und dem Wirtsgitter entstehen. Ein Beispiel aus vielen ist in Abb. 4-11 dargestellt.

4.2.1.2 Schraubenversetzungen und Mischformen

Niederenergetische Stufenversetzungen im Diamantgitter haben alle die (111)-Ebene als Gleitebene. Die häufigste dieser Kategorie ist die sog. 60^{o}-Versetzung (Abb. 4-12). Diese eingehend beschriebene Versetzung besitzt bereits eine leichte Schraubenkomponente [4/5]. Ihre übrigen Eigenschaften sind jedoch denen der vorher beschriebenen 90^{o}-Versetzung sehr ähnlich. Abb. 4-13 zeigt eine Auflistung verschiedener Stufenversetzungstypen nach Hornstra [4/5]. Die beigefügte Zeichnung soll eine Hilfe zur geometrischen Zuordnung sein. Stufenversetzungen mit stärkerer Schraubenkomponente wurden teilweise auch theoretisch untersucht [4/5].
Zwei spezielle Eigenschaften der reinen Schraubenversetzung im Diamantgitter (Abb. 4-14) sind von größerer Bedeutung:

a) das Fehlen unbetätigter Bindungsfunktionen
b) das Vorhandensein eines Zentrums in Form einer sechseckigen Atomanordnung, die aber, im Gegensatz zum ungestörten Gitter, in der Wannenform vorliegt. Letztere übt starke Torsionskräfte auf das Gitter aus und kann auch als eindimensionaler Zwilling betrachtet werden.

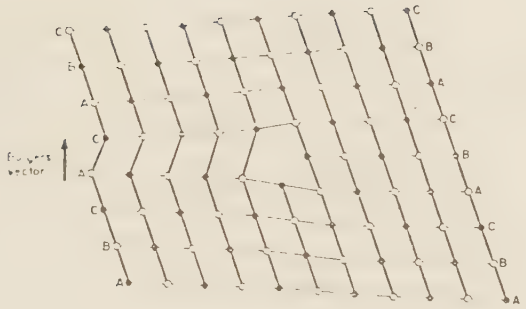


Abb. 4-11 Aufbau einer a/3 [111] Frank-Teilversetzung in einem dicht gepackten Gitter

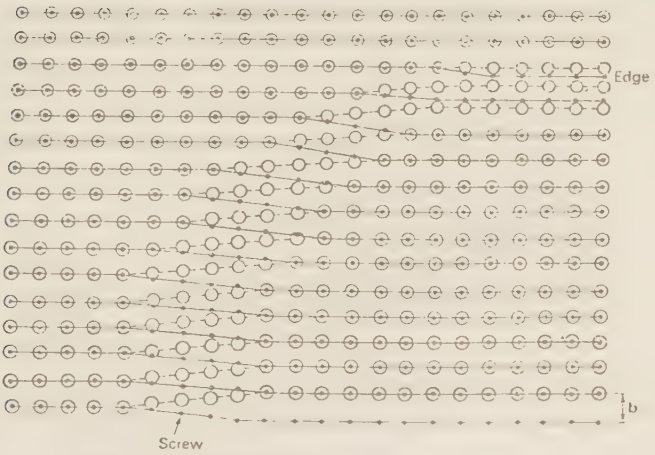


Abb. 4-15 Mischversetzung in einem kubischen Kristall nach Read [4/7]

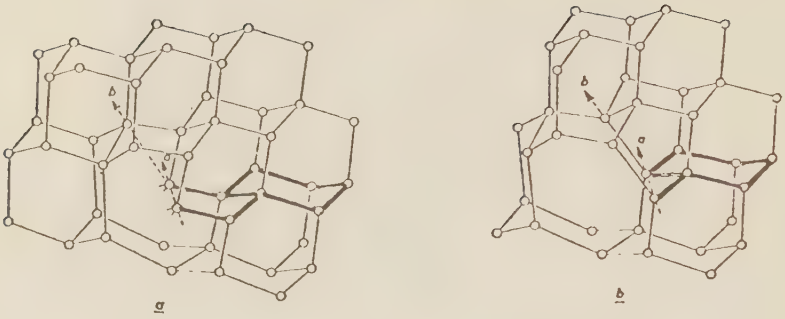


Abb. 4-10 Zwei Erscheinungsformen einer Stufenversetzung im Diamantgitter mit (100) Gleitebene (a Versetzungsachse $\vec{b}$ Burgersvektor). Starke Linien bedeuten eingeschobene Ebene [4/5]

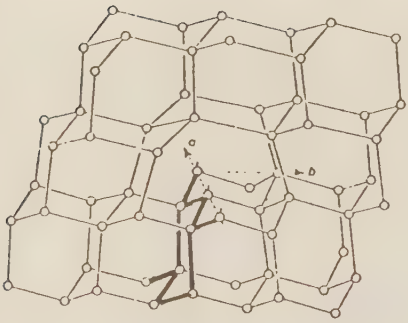


Abb. 4-11

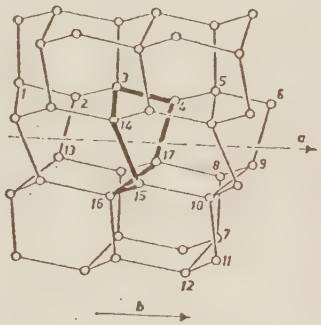


Abb. 4-13

Abb. 4-12 60°-Versetzung im Diamantgitter; die starken Linien bezeichnen die eingeschobene (111)-Ebene (a Versetzungsachse, $\vec{b}$ Burgersvektor)

Abb. 4-14 Einfachste Form einer Schraubenversetzung im Diamantgitter a Versetzungslinie, $\vec{b}$ Burgersvektor [4/5]

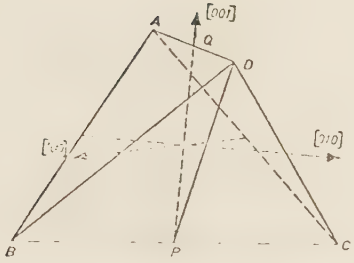


Table of dislocations having Burgers vector $BC = -\frac{1}{2}\langle 110\rangle$

Nr.	Axis of the dislocation	Symbol of axis	Angle between axis and Burgers vector	Glide plane	Number of broken bonds per a cm
I	BC	⟨110⟩	0°	—	0
II	AB, AC, DB and DC	⟨110⟩	60°	{111}	1·41
III	AD	⟨110⟩	90°	{100}	2·83 or 0
IV	BC + AC, BC + BA, BD + BC and DC + BC	⟨211⟩	30°	{111}	0·82
V	AC + AB and DC + DB	⟨211⟩	90°	{111}	1·63
VI	AD + BD, DA + BA, AD + CD and DA + CA	⟨211⟩	73°13′	{311}	2·45 or 0·82
VII	AB + DB and AC + DC	⟨211⟩	54°44′	{110}	1·63 or 0
VIII	AC + DB and AB + DC	⟨100⟩	90°	{110}	2·0 or 0
IXa	AD + BC and AD + CB	⟨100⟩	45°	{100}	2·0 or 0
IXb	AC + BD and AB + CD	⟨100⟩	45°	{100}	2·0 or 0

a is the lattice constant

Abb. 4-13 Regulärer Tetraeder, dessen Kanten aus ⟨110⟩-Vektoren bestehen

AB = $(10\bar{1})$, AC = $(01\bar{1})$, AD = (110), BC = $(\bar{1}10)$
BD = (011) und CD = (101) [4/5]

Tabelle von Versetzungen mit dem Burgersvektor
BC = 1/2 [110]

Die häufigste Form des Zusammenwirkens von Stufen- und Schraubenkomponenten findet man im Realkristall in Form von sog. Versetzungsschleifen wieder. Sie ist in schematischer Form in Abb. 4-15 verdeutlicht. Die Ursachen ihrer Bildung liegen entweder in der Kondensation von Punktdefekten bei Tempervorgängen oder in der Einwirkung mechanischer Kräfte auf bestimmte Zentren der Gitterdeformation begründet.
Der erste Fall, den man vor allem in Metallen und versetzungsfreien Siliciumkristallen eingehend studiert hat, ist schematisch in Abb. 4-16 wiedergegeben. Im zweiten Fall, den man als Versetzungsmultiplikationsvorgang anspricht, ist das entsprechend gestörte Ansatzzentrum der mechanischen Kräfte entweder eine an zwei Gitterpunkten verankerte Linienversetzung (Frank-Read-Modell [4/7, 4/8]) oder ein Präzipitat (Bardeen-Herring [4/9]). In Abb. 4-17 ist die Abfolge der Erzeugung einer Versetzungsschleife nach Frank-Read dargestellt.
Detailliertere Ausführungen über partielle und gemischte Versetzung, sowie über Stapelfehler, finden sich in einem Bericht, der im Rahmen des eingangs zitierten EG-Projekts erstellt wurde [4-10]. Zugunsten der Geschlossenheit des Themas der vorliegenden Arbeit wurde jedoch von eingehenderen Erläuterungen abgesehen.

4.2.2 Zwillingsebenen und Korngrenzen

Zweidimensionale Defekte im Einkristall beinhalten von vorneherein das Vorhandensein aller bisher beschriebenen null- und eindimensionalen Gitterstörungen in gehäufter Form. Sofern man zuläßt, daß die zu untersuchende Grenzfläche sich bis zum Rand der Kristallprobe ausdehnt, wie das in einem Makrozwilling oder einem grobkörnigen Gefüge der Fall ist, können partielle oder schleifenförmige Versetzungen außer Betracht gelassen werden. Man wird ganz allgemein Atome mit unbetätigten

Abb. 4-16 Bildung prismatischer Versetzungsschleifen durch Leerstellen-Kondensation mit nachfolgendem Kollaps

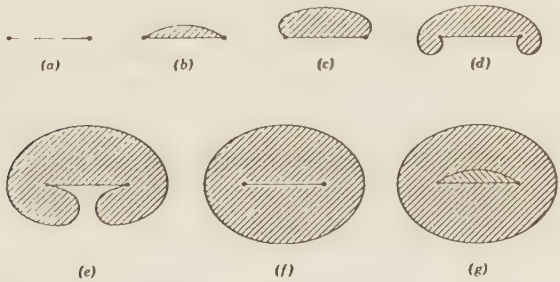


Abb. 4-17 Arbeitsweise einer Frank-Read-Quelle als Generator für Versetzungsschleifen mittels mechanischer Energie

Bindungen neben solchen von unkonventioneller Bindigkeit (Si^+, Si^-) vorfinden, die dann zugleich elektrische Phänomene bedingen. Dies und Auswirkung auf die mechanischen Gitterkräfte, wie sie schon bei den intrinsiven Punktdefekten besprochen wurde, bedingt dann die Koexistenz ambivalenter Verspannungszonen, wie z.B. 5- und 7-Ring-"Kanäle" etc., im Bereich eindimensionaler Defekte.

Die Ähnlichkeit zwischen einem Zwilling und einer Schraubenversetzung beruht nach Matarè [4/6] darauf, daß jede Bindung restauriert wird bzw. keine unbetätigten Bindungsfunktionen existieren. Die Lehrbuchvorstellung einer Großwinkelkorngrenze, die auch als Anhäufung von Stufenversetzungen gesehen werden kann, ist bis heute an das Bild gebrochener Bindungen gebunden (Abb. 4-18). Dies hat bei den Korngrenzen Änderungen hinsichtlich der mechanischen Gitterenergie als auch im elektrischen Verhalten zur Folge. Eine Unterscheidung von Zwilling und Korngrenze kann aber in solcher Schärfe aufgrund der formalen Transformierbarkeit der modellmäßigen Grenzzustände bezüglich der gebrochenen bzw. restaurierten Bindungen in dieser ausschließlichen Form nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Bei Silicium ist die Tendenz zur Erzeugung von kohärenten und nichtkohärenten Zwillingsgrenzen ausgeprägter als bei Germanium, da es eine stärkere Neigung zur Bindungsrestaurierung aufweist. Die stärkste Tendenz, sich zu verzwillingen, zeigt Si an (111)-Ebenen. Aufgrund der Geometrie [4/11] der Si-Struktur könnte ein idealer (kohärenter) Zwilling als Reflexion an der (111)- oder (112)-Ebene einer Matrix definiert werden (Abb. 4-19), wobei die beiden Ebenen aufeinander senkrecht stehen. Der Verzwillingungsprozeß kann auch als Rotation von $70^{o}32'$ um eine zweizählige Symmetrieachse betrachtet werden.

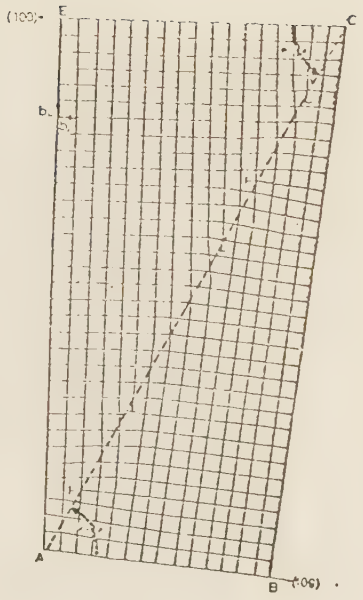


Abb. 4-18 Großwinkelkorngrenze in einem (primitiv-) kubischen System, die sich aus einzelnen Stufenversetzungen zusammensetzt

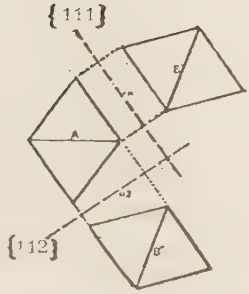


Abb. 4-19 Die zwei geometrisch möglichen kohärenten Zwillingsebenen nach [4/11]

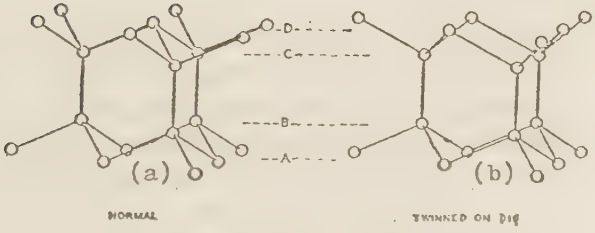


Abb. 4-20 Darstellung der vier Atomschichten in der ungestörten a) und der verzwillingten (b) Lage [4/11]

Die Grenzfläche eines kohärenten Zwillings bedingt definitionsgemäß, daß sie diejenige Ebene ist, entlang der eine geordnete Abweichung von der vorgegebenen Kristallstruktur möglich ist, d.h. alle Bindungen müssen ungestört erhalten bleiben. Bei Silicium trifft das nur auf die (111)-Ebene zu [4/11]. Der Kristall bleibt hier als räumlich-kovalentes Bindungssystem über die Grenzfläche hinweg kontinuierlich, obwohl eine Diskontinuität im strukturellen Aufbau auftritt. Die Zwillingsebene liegt hier zwar parallel zu (111), ist aber nicht an Gitterpunkten verankert. Wie aus den in Abb.4-20 aufgeführten Zeichnungen ersichtlich, schneidet sie hälftig die Bindungen zwischen den dichtest besetzten Atomlagen (B- und C-Niveau).

Eine stärkere Diskontinuität kann bei sog. nichtkohärenten oder lateralen Zwillingen [4/12] erwartet werden. Derartige Flächendefekte zeigen, im Gegensatz zu den kohärenten Zwillingen, keine Identität zwischen Zwillingsebene und Zwillingsgrenzfläche [4/6] (Abb. 4-21). Noch stärkere Diskontinuitäten können durch Verzwillingung höherer Ordnung auftreten. Diese kommen z.B. dadurch zustande, daß an einem Si-Kristall I sich ein Zwillingskristall II ausbildet (Primärzwilling), der dann wiederum Basis für einen weiteren Zwilling (Sekundärzwilling) sein kann (Kristall III). Wenn dann I und III Berührungsflächen ausbilden, stellt das eine Zwillingsebene zweiter Ordnung dar. Durch Wiederholung der obengenannten Vorgänge lassen sich Zwillingsgrenzflächen von noch höherer Ordnung darstellen.

So gelangt man eigentlich in das Gebiet der Korngrenzen, die jedoch unter dem Postulat eines restaurierten Bindungssystems als Zwillingsgrenzflächen (composition planes) angesprochen werden. Um die hier möglichen Grenzflächen zweier Kristallbereiche zu charakterisieren, sollte man diejenigen Gitterplätze betrachten, die beiden Individuen gleichzeitig angehören. Solche Punkte stellen ein Netz dar, das als "coincidence site superlattice" [4/12] bezeichnet wird (Abb. 4-22).

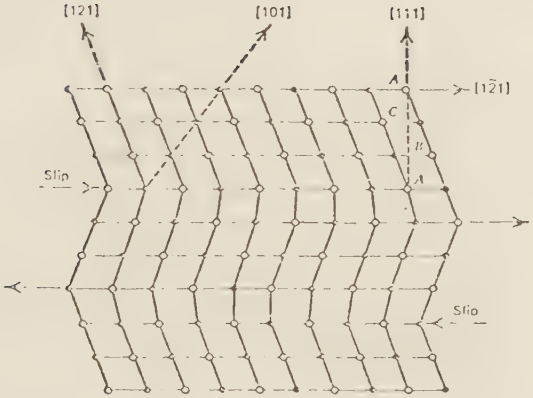


Abb. 4-21 Nichtkohärente Zwillinge in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter nach [4/6], Projektionsebene ($\bar{1}$01)
Zwillingsgrenze ≠ Zwillingsebene
Offene Kreise: Atome in der Zeichenebene

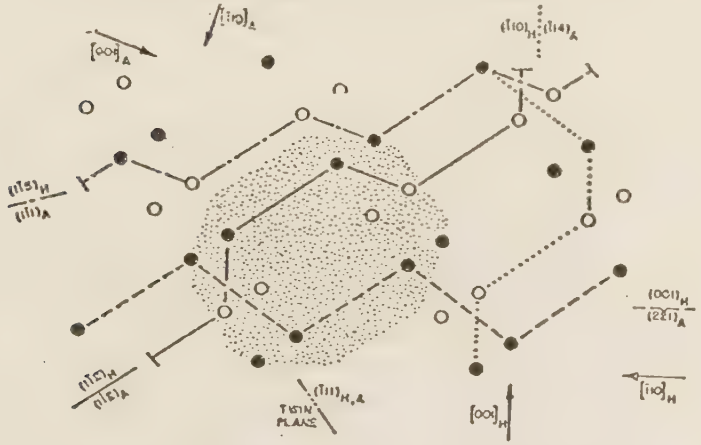


Abb. 4-22 (110)-Projektion eines Zwillings erster Ordnung. Gezeigt wird die Kontaktregion der beiden Zwillinge, in der sie gleiche Gitterpunkte besetzen ("coincidence site superlattice") gemäß [4/12]. Die doppelindizierten Linien bedeuten Orientierungen möglicher Zwillingsgrenzen (lateral twin boundaries)

Nur bei Zwillingen erster, zweiter und dritter Ordnung sind diese Gitter auffindbar; Zwillinge höherer Ordnung haben keine gemeinsamen Gitterpunkte.

Verzwillingungen erster, zweiter und dritter Ordnung können im Diamantgitter auch als Resultat eines Kippvorgangs um die ⟨110⟩-Achse im Betrag von $70^{o}32'$, $38^{o}57'$ und $31^{o}35'$ betrachtet werden. Überlagerte (110)-Projektionen, die um die obengenannten Kippwinkel gedreht wurden, ergeben ein zweidimensionales "coincidence site superlattice", welches sich graphisch dann einfacher darstellen läßt. Auf der Basis der Untersuchungen von Hornstra [4/13] und Kohn [4/12] zeigt Abb. 4-23 ein Modell einer "restaurierten" Korngrenze, also eines nichtkohärenten Zwillings erster Ordnung. Ausgewählt wurde eine (110)-Projektion mit dem Kippwinkel von $70^{o}32'$ und $(1\bar{1}1)_A$-$(1\bar{1}5)_B$-orientierten Korn- bzw. Zwillingsgrenzflächen. Um die ursprünglichen Bindungen zu restaurieren, mußten analog zu Stufenversetzungen, gewisse Bindungswinkel- und Bindungslängendeformationen in Kauf genommen werden. Zusätzlich waren noch verzerrte Fünf-, Sechs- und Siebeneck-Konfigurationen unterzubringen. Die Fünf- und Siebenecksysteme treten periodisch entlang einer Zick-Zack-Linie auf, sodaß man die entsprechende Korn- bzw. Zwillingsgrenzfläche auch als Aneinanderreihung von Stufenversetzungen betrachten kann. Die Bezugskristallebenen {110} sind hier in Richtung ihrer Normalen etwas zueinander versetzt. Auch ändern mehrere Atome innerhalb der Periode die Zahl ihrer nächsten Nachbarn von 4 über 5 auf 3, was auch das sporadische Auftreten von "dangling bonds" nicht ganz ausschließt. Kohn [4/12] hat eine Vielzahl von Varianten in der Ebenenprojektion ausführlich behandelt und tabellarisch zusammengestellt (Abb. 4-24).

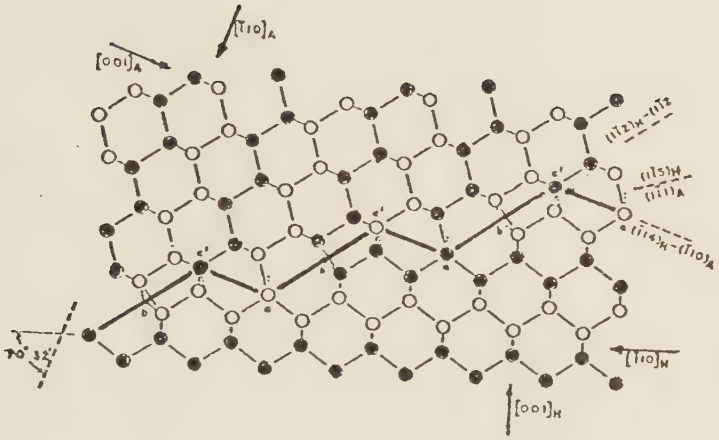


Abb. 4-23 (115)-(111) als Beispiel einer inkohärenten Zwillingsgrenze einfacherer Art [4/12]

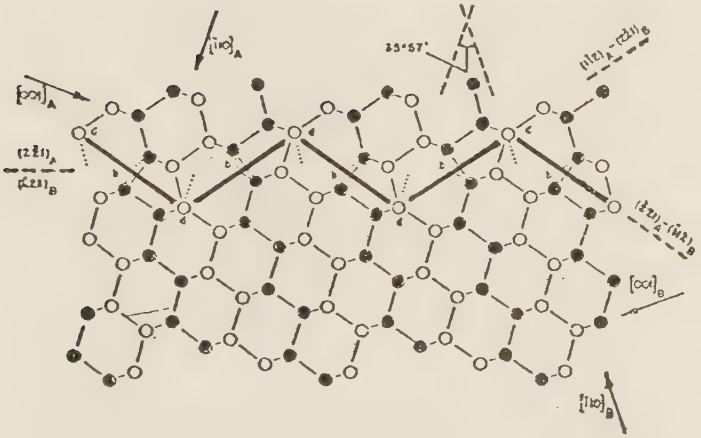


Abb. 4-25 (221)-(221) Nahtstelle eines Zwillings zweiter Ordnung [4/12]

	Proposed from Model	Experimentally Observed
First Order	{115}-{111}	{115}-{111}
	{112}-{112}	{112}-{112}
	{001}-{221}	{001}-{221}
	{110}-{114}	{110}-{114}
Second Order	{221}-{221}	{221}-{221}
	{115}-{111}	not found
	{114}-{114}	{114}-{114}

Abb. 4-24 Zusammenstellung vorausgesagter und nachgewiesener Zwillingsgrenzen nach Kohn [4/12]

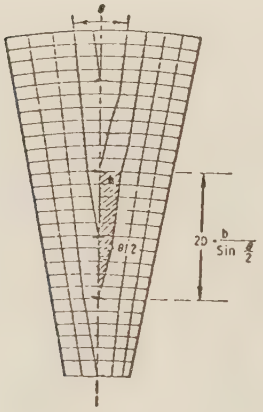


Abb. 4-25 Modell einer symmetrischen Korngrenze zur Ermittlung der Versetzungsfolge nach [4/6]

Überraschend stellt man dabei fest, daß fast alle theoretisch geforderten Zwillingsgrenzen tatsächlich in Materialproben beobachtet werden konnten. Auch Hornstra [4/13] untersuchte zahlreiche nichtkohärente Zwillinge, wobei er aber, im Gegensatz zu Kohn, die Koexistenz von "dangling bonds" in seinen Modellen zuließ, was uns aber dann bereits dem Übergang zu echten Korngrenzen wesentlich näher bringt.

Die Energie von kohärenten Zwillingen ist im Vergleich zum Idealgitter nur wenig erhöht und beruht auf der verhältnismäßig geringen Änderung der "diagonalen" Atomabstände. Die Energie eines solchen Zwillings beträgt dabei nur 1/10 bis 1/100 von der einer echten Korngrenze. Deswegen findet man meist nur sehr geringe Änderungen in der elektronischen Bandstruktur. An kohärenten Zwillingen kann z.B. auch keine merkliche Abweichung der Lebensdauer von Minoritätsladungsträgern gemessen werden, obwohl diese Größen sehr strukturintensiv sind.

Zwillinge zweiter Ordnung (Abb. 4-25) speichern einen beträchtlichen Betrag an Gitterenergie in den deformierten Bindungen. Gitterdefekte dieser Art sind bereits als photoelektrisch aktive Regionen meßtechnisch leicht erkennbar [4/6] (Loch-Elektron-Trennung bzw. -Rekombination). Bei nichtkohärenten Zwillingen steigen die Verspannungen mit zunehmender Ordnung und beeinflussen damit die struktursensitiven Parameter wie Lebensdauer und Beweglichkeit [4/6]. Eine solche Erhöhung der Gitterenergie kann auch die Ursache für Inhomogenitäten bei der Verunreinigungsverteilung sein.

Eine laterale bzw. inkohärente Zwillingsebene entsteht nur bei ganz bestimmten Kippwinkeln, was dann aber stets zu einem System restaurierter Bindungen mit relativ geringen

Verspannungen führt. Bei typischen Kleinwinkelkorngrenzen wird offenbar der minimale Kontaktwinkel, der noch eine solche Restaurierung zuläßt, unterschritten, d.h. es entsteht eine Aneinanderreihung von Versetzungskanten (mit dangling bonds) im Abstand D. Dieser Abstand D ist vom Kippwinkel Θ abhängig und wird durch die Beziehung $D = b/2\sin(\Theta/2)$ ausgedrückt (Abb. 4-26). Die nachfolgende Gegenüberstellung von Kippwinkel und Versetzungsfolge nach Matarè [4/6] läßt keine Aussagen über Schwellenwerte von D zu, die die restaurative Bildung einer Zwillings- oder Korngrenze der bisher beschriebenen Art nicht mehr zulassen:

Θ (grad)	4	6	10	20	30
D (Å)	60	48	25	13,6	9,5

Es wird jedoch deutlich, daß gerade in dem hier schon nicht mehr angegebenen Bereich kleiner Winkel, wie sie typisch für Einkristalle minderer Qualität sind, die schon angesprochenen Vorgänge zur Minimalisierung der Gitterenergie nicht mehr wirksam werden können.

5. Spezieller Teil

5.1 Abgrenzung der Existenzbereiche des Zinkblende-, Wurtzit- und Kochsalzgittertyps

Bereits vor einigen Jahrzehnten haben sich Mooser und Pearson [5/1] mit den Zusammenhängen zwischen Bindungspolarität und der gemittelten Größe der Gitterbausteine bei binären Verbindungen befaßt (ausgedrückt durch die Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi$ und die mittlere Hauptquantenzahl $\bar{n}$). Es zeigte sich eine Bereichsabgrenzung zwischen vorzugsweise ionogen oder kovalent gebundenen Stoffen (Abb. 5-1). In späteren Jahren hat Parthé [5/2] diese Betrachtungsweise nochmals aufgegriffen und auf ternäre Verbindungen (auch solche vom Typ der sog. Defektstrukturen) ausgedehnt. Für die Nutzanwendung der vorliegenden Studien über die Größe von Zwischengitterplätzen in den drei genannten Strukturtypen ist es von besonderer Bedeutung, sich mit den effektiven Radien der in Frage kommenden Verbindungen auseinanderzusetzen. Auf dieser Basis sollte es möglich sein, weitere Einblicke in die Zusammenhänge zu gewinnen, die zur Stabilisierung oder Umwandlung der genannten Strukturen führen.

5.1.1 Kritische Sichtung effektiver Atomparameter

5.1.1.1 Effektive Ladung

Generell ist der Begriff des Ionenradius, unter Annahme einer kugelsymmetrischen Verteilung der Valenzelektronen, nur bei Gittern mit hohem Ionizitätsgrad oder bei einfachst gebauten Metallen (z.B. Alkalimetallen) zulässig. Zudem steht er, streng ausgelegt, bezüglich der Unschärferelation im Widerspruch zu den Aussagen der Quantenmechanik, in der ja derart exakte Ortsangaben nicht

zulässig sind. Generell läßt sich nur angeben, wie groß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Valenzelektronen innerhalb einer Kugel von bestimmtem Radius ist.

In betont kovalent gebundenen Strukturen finden wir den Begriff des Radius angewandt auf die direkte Verbindungslinie zweier Partner mit der Definition des wahrscheinlichsten Aufenthaltsorts des bindenden Elektronenpaars.

In rein kovalent gebundenen Elementgittern, bei denen die Zahl der nächsten Nachbarn identisch mit der Zahl der kovalenten Bindungen ist (z.B. Si, Ge), entspricht dann der Radius dem halben Wert der Verbindungslinie der Schwerpunkte zweier benachbarter Atome.

Bei ungleichen Bindungspartnern dieser Art ist es eine Frage der Polarität bzw. der Elektronegativitätsdifferenz, wo diese Trennlinie der beiden Partner auf der Verbindungslinie zu setzen ist. Die Tatsache, daß in all diesen Fällen von vornherein keine kugelsymmetrisch gleichförmige Verteilung der Bindungselektronen gegeben ist, dürfte jedoch für die meisten praktischen Fälle relativ unerheblich sein. Die Schwierigkeit in der Angabe verläßlicher Werte besteht vielmehr darin, daß nur unter gewissen Zusatzannahmen der Wert der effektiven Ladung bzw. des effektiven Radius bestimmt werden kann. Im vorliegenden Fall soll eine Vorgehensweise verfolgt werden, die sich zunächst mit der Ermittlung der effektiven Ladung der Bindungspartner und daran anschließend der ihrer effektiven Radien auseinandersetzt.

Prinzipiell bieten sich folgende Quellen zur diskreten Bestimmung nummerischer Werte effektiver Ladungen in (1:1)-Verbindungen an: Bildungswärme, Gitterschwingungen, K-Absorption, und Elektronen-Spin-Resonanz. Ein Vergleich der Resultate, wie er von H. Kimmel vorgenommen wurde, weist ganz erhebliche Streuungen für verschiedene Verbindungen auf [5/3]. Wir haben uns deshalb einer halbempirischen Methode bedient, wie sie von Suchet [5/4] im Laufe der letzten Jahrzehnte mehrfach veröffentlicht wurde, um mit relativ geringem eigenem Aufwand eine weitere Korrelationsbasis zu schaffen. Sie beruht auf einer geschickten Verknüpfung der in ihrer Allgemeinaussage zum Teil relativ ungenauen Tabellenwerte nach Pauling, deren Unsicherheitsgrad jedoch durch eine "kreuzweise Interpolation" kationischer und anionischer Bausteine eliminiert werden kann.

Einen guten Hinweis auf die Flexibilität des Suchet'schen Ansatzes

$$q_S = n \left[1 - 0{,}01185 \, (Z/r' + Z'/r)\right] \qquad (44)$$

n Anzahl der Valenzen (SiC 4, BN 3, MgTe 2, CuCl 1)
Z " " Elektronen eines "Ions" (Z' Nichtmetall)
r Radius des "Ions" (r' Nichtmetall)

liefern die Diagramme (Abb. 5-2 und 5-3), in denen die Abweichung der additiven Radien von den tatsächlich gemessenen im Falle der Werte nach Pauling bzw. nach Suchet gegenübergestellt sind. Im Pauling'schen Falle, gezeigt am Beispiel der tetraedrisch kovalenten Radien (Abb. 5-2), welche bei zunehmendem Ionizitätsgrad der Verbindungen die additiven Werte immer stärker von den Meßwerten abhängen. Das gleiche gilt umgekehrt für den Fall eines Diagramms, in dem die entsprechenden effektiven Ionenradien verglichen werden.

6
5
4
3
2

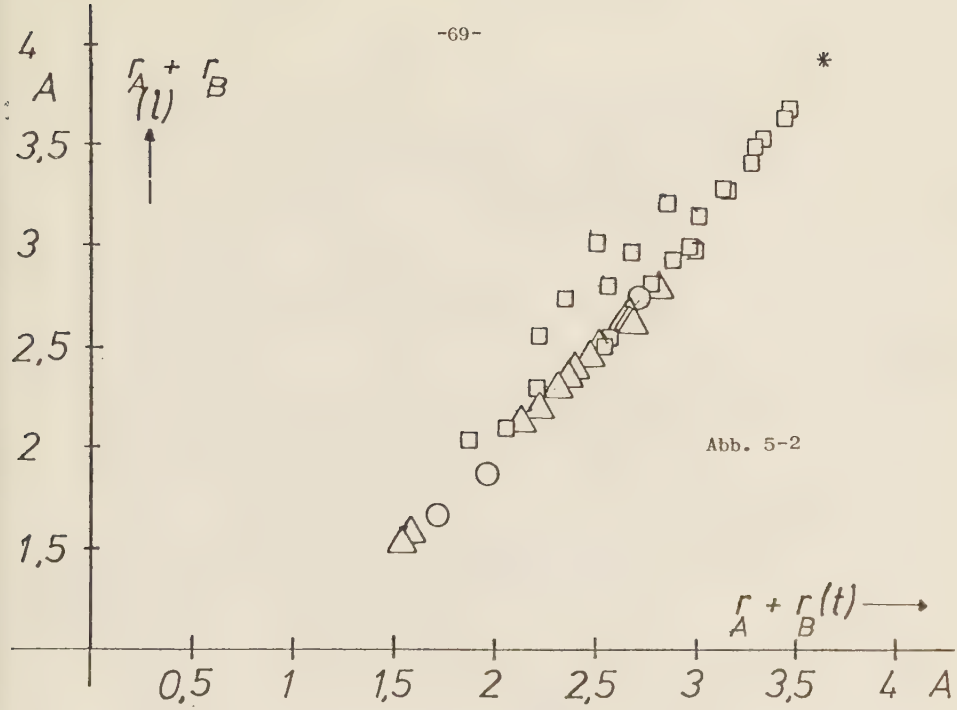

4
A
3,5
3
2,5
2
1,5
$r_A + r_B$ (l)
$r_A + r_B$ (t)
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
A

Abb. 5-2

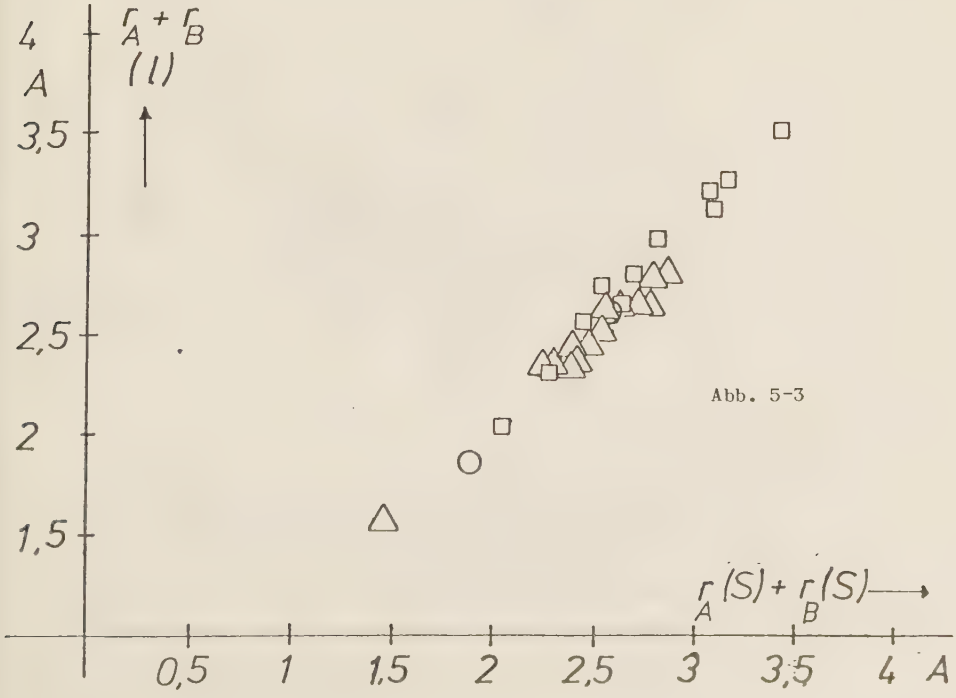

4
A
3,5
3
2,5
2
1,5
$r_A + r_B$ (l)
$r_A(S) + r_B(S)$
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
A

Abb. 5-3

Abb. 5-1 Bevorzugte Stabilitätszonen für verschiedene Gittertypen ($\bar{n}$ mittlere Hauptquantenzahl, $\Delta\chi$ Elektronegativitätsdifferenz gemäß Mooser-Pearson [5/1]).
Getönte Zone: Bevorzugtes Auftreten von Wurtzitstrukturen
Kochsalz □; Zinkblende△; Wurtzit○;
CsCl-Typ ✱; Schichtgitter ◇ ; □+△+○ = ▲

Abb. 5-2 Vergleich der nach Pauling aus den Tetraederradien $(r_A+r_B)(t)$ [5/4] (Tab. III) ermittelten Atomabstände mit den aus der Literatur bekannten Werten $(r_A+r_B)(l)$, (Symbole siehe Abb. 5-1)

Abb. 5-3 Vergleich der mit Hilfe der Suchet'schen effektiven Ladungen ([5/4] Tab. III) ermittelten Atomradien und Atomabständen $(r_A(S)+r_B(S))$ mit den aus der Literatur $(r_A(l)+r_B(l))$ bekannten Werten (Tab. III), (Symbole sh. Abb.

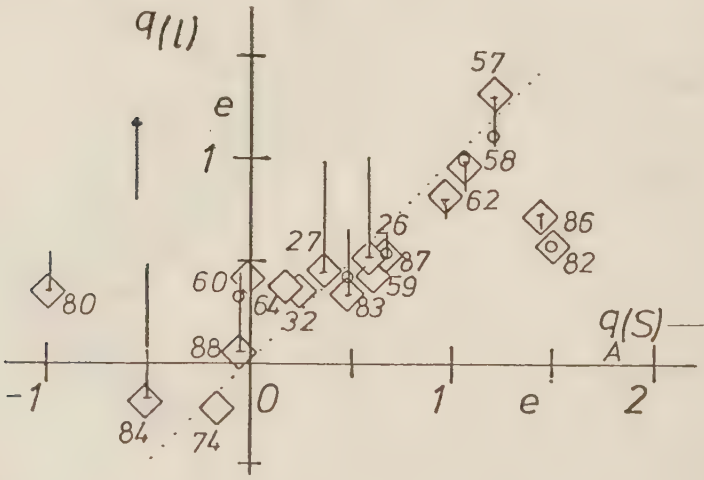


Abb. 5-4 Vergleich der nach Suchet ermittelten effektiven Ladung q(S) des kationischen Bindungspartners mit den von Kimmel [5/3] und den von anderen Autoren berechneten bzw. gemessenen effektiven Ladungen q(l). Kimmel: gemessen o, gerechnet◇. Von anderen Autoren übernommen: ◊ (Strichlänge △ Streubreite)

Trägt man dagegen Effektivradien auf, die auf der Basis der jeweiligen von Suchet angegebenen effektiven Ladung ermittelt wurden (siehe weiter unten), ist eine solche vom Bindungszustand abhängige Differenz kaum erkennbar. Daß im Falle der Suchet'schen Potentiale q_S zum Teil unerwartete Werte angesetzt werden müssen (Beispiel: Al in AlSb-0,87), wird unterstrichen durch Zusammenstellungen über die Beweglichkeit von Leitungselektronen in halbleitenden Verbindungen [5/4] sowie die experimentell ermittelte Ladung "kationischer" Leerstellen in bestimmten Verbindungen [5/5]. Auch in anderen späteren gezeigten Diagrammen (Abb. 5-16,17) werden gerade bei solchen Verbindungen stärkere Anomalien in ihrer Einordnung aufgrund einer Ladungszuordnung solcher Art vermieden.

In Abb. 5-4 sind die bei Kimmel [5/3] angegebenen effektiven Ladungen mit den Werten von Suchet [5/4] für die tetraedrisch-kovalenten B3- und B4-Gitter verglichen. Es fällt auf, daß über einen weiten Bereich relativ gute Übereinstimmung gefunden wird, vor allem, wenn es sich um die von Kimmel selbst ermittelten Daten handelt. Warum jedoch die Abweichung von Suchet im Falle der an beiden Enden der Kurve befindlichen Verbindungen plötzlich erhebliche Ausmaße annimmt, ist derzeit noch ungeklärt. Nicht zuletzt wegen der bei AlSb bekanntgewordenen Fakten werden wir uns für die nachfolgend aufgeführten Diagramme der Suchet'schen Angaben über effektive Ladungen bedienen.

5.1.1.2 Effektiver Atomradius

Um von der effektiven Ladung zu den entsprechenden effektiven Atomradien zu gelangen, wurde folgendermaßen verfahren: Die nach Suchet gefundenen Werte für die effektiven Ladungen der in einer Verbindung auftretenden Ionen sowie die bereits

von anderen Autoren berechneten Radien für ganz bestimmte ganzzahlige Ladungen bilden dabei die Grundlage. Im vorliegenden Fall wurden für Ionenradien bei Vorliegen ganzzahliger Ladungen aber nicht die Werte eines einzigen Autors ausgewählt, sondern es wurde der Mittelwert der Radien gebildet, welche von denjenigen Autoren stammen, die in der Zusammenstellung von Stanley und Dickinson [5/6] berücksichtigt wurden. Ursache dafür sind die manchmal signifikant voneinander abweichenden Werte, deren Stichhaltigkeit aber nicht ohne weiteres überprüft werden kann. Die so gewonnenen Werte wurden noch auf die Koordinationszahl 4 bzw. 6 nach [5/6] umgerechnet, um für beide Fälle die entsprechenden Werte zu erhalten. Sie wurden dann auf einfach-logarithmischem Papier gegen die entsprechenden Ladungen aufgetragen (Abb. 5-5 bis 5-13). Die von Suchet ermittelten nicht-ganzzahligen Ladungen ermöglichen es dann umgekehrt, aus den Diagrammen die Werte der diesen Ladungen entsprechenden Radien zu entnehmen. Vergleicht man dabei die auf drei verschiedene Arten ermittelten Ionenradien, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung der durch die graphische Methode ermittelten Radien mit solchen, die aus Schichtliniendiagrammen errechnet wurden.

Die Werte für NaCl (in Å) sind z.B.

	Na	Cl
Schichtliniendiagramm	1,17	1,64
Graphische Methode	1,16	1,54
Pauling	0,95	1,81

Abb. 5-5 bis 5-13

Diagramme zur Ermittlung des Ionenradius r der jeweiligen Ionensorte bei bestimmten effektiven Ladungen durch das Auftragen ganzzahliger Ionenladungen q gegen ihre dazu in der Literatur / 5/6 / angegebenen Radien. Wenn keine anderen Angaben gemacht werden, gelten die Diagramme immer für KZ4

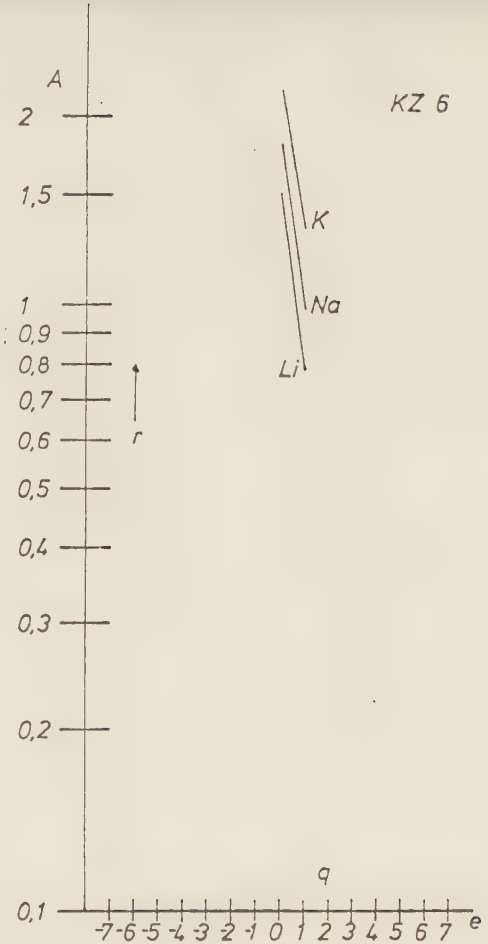


Abb. 5-5a

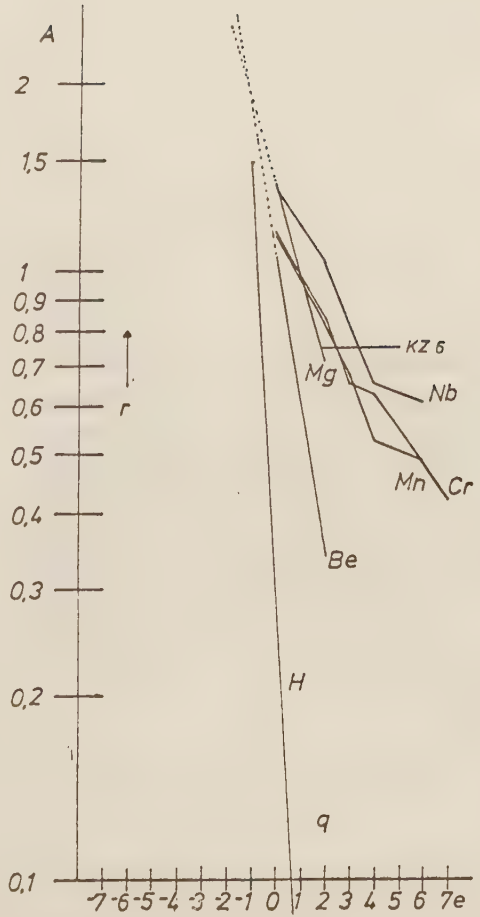
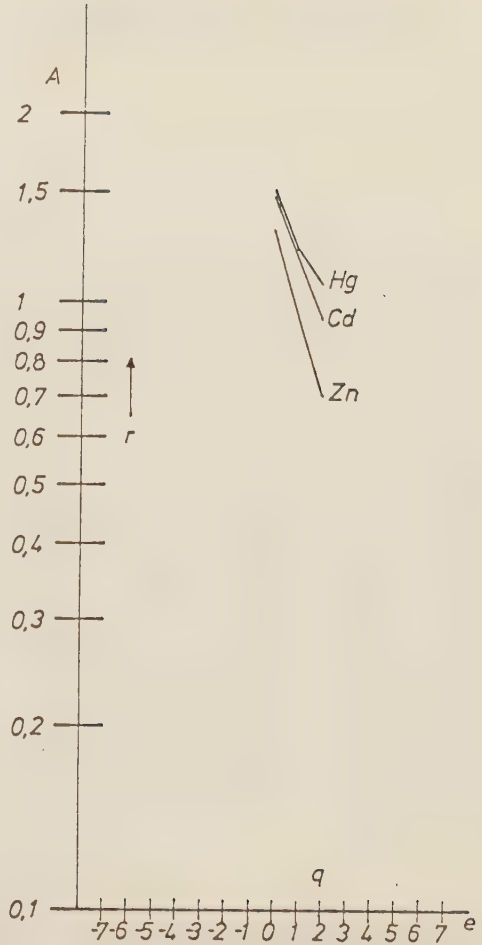

A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
-7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7e
q
H
Be
Mg
Kz 6
Nb
Mn
Cr

Abb. 5-5b


A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
-7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 e
q
Hg
Cd
Zn

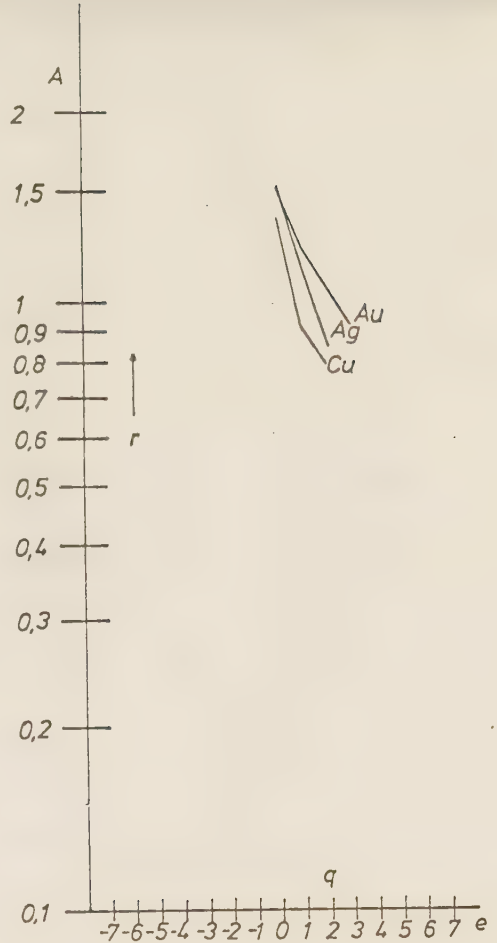

A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
Au
Ag
Cu
q
-7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
e

Abb. 5-7

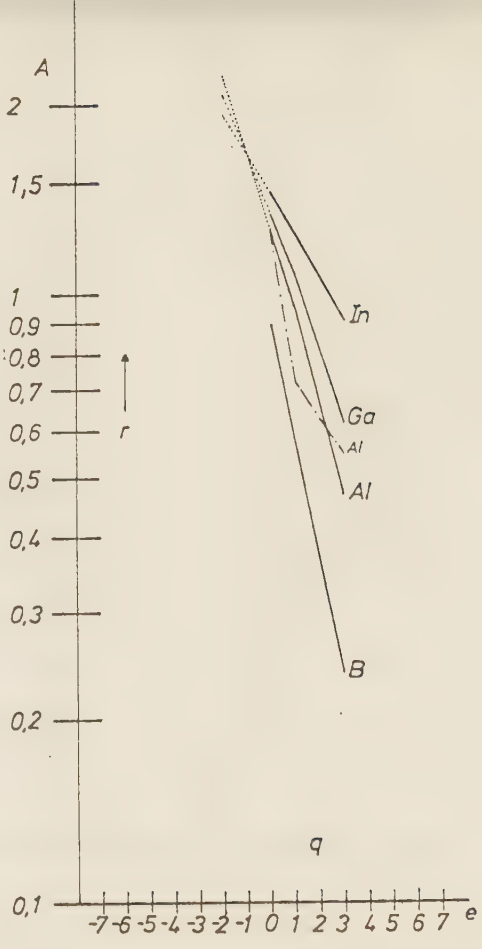
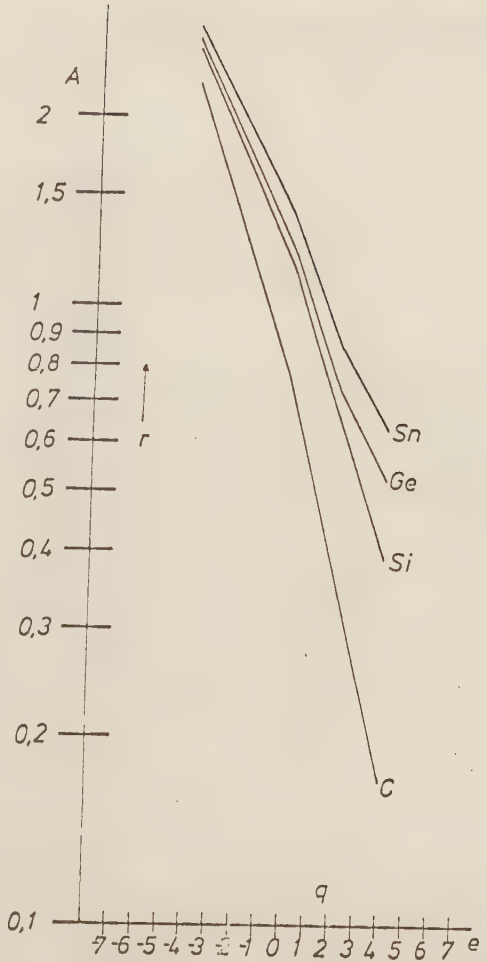
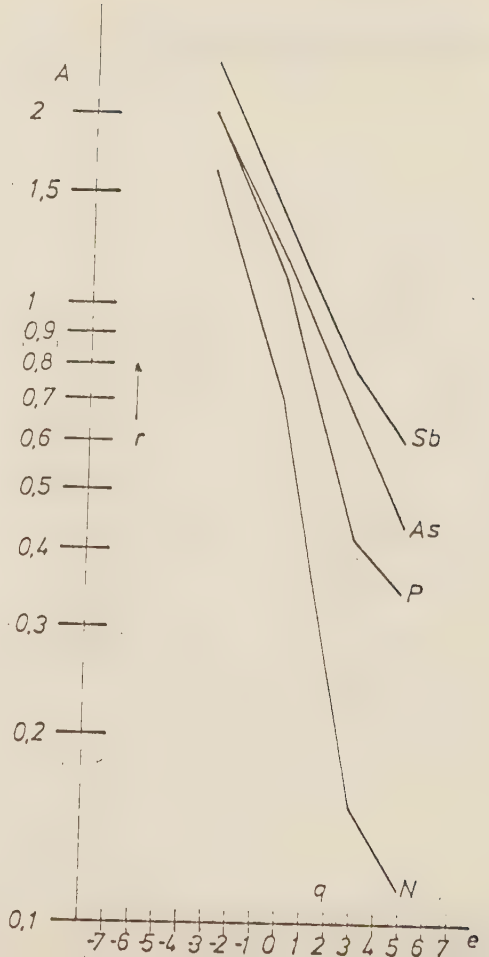

A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
In
Ga
Al
Al
B
q
-7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7
e

Abb. 5-8


A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
Sn
Ge
Si
C
q
-7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 e


A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
Sb
As
P
N
q
-7 -6 -5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5 6 7 e

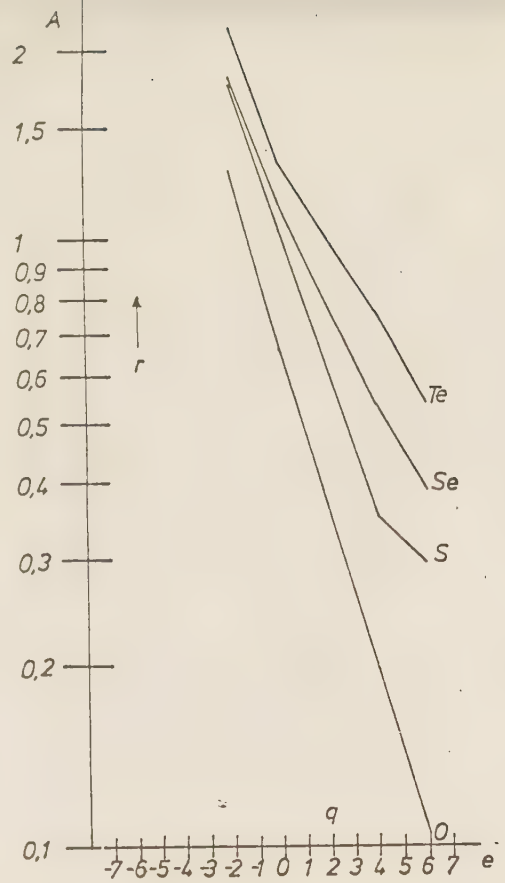


Abb. 5-11a

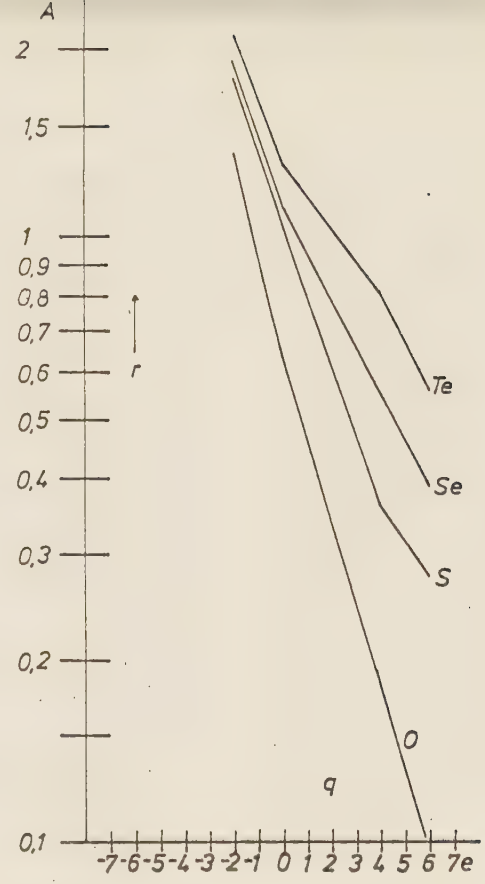
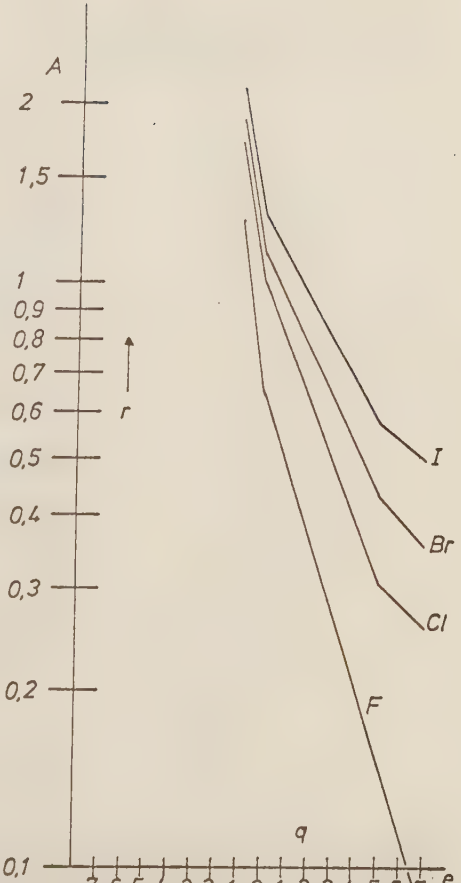
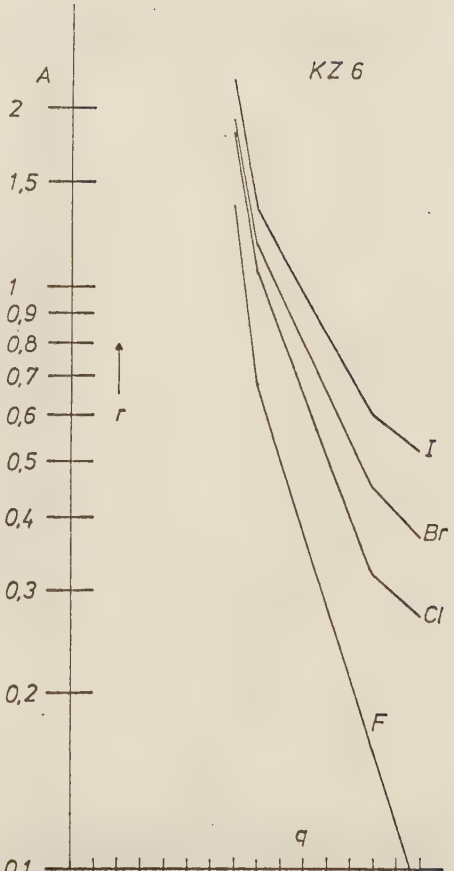


Abb. 5-11b


A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
I
Br
Cl
F
q


KZ 6
A
2
1,5
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
r
I
Br
Cl
F
q

Vergleicht man andererseits die gemessenen d-Werte mit den Summen der graphisch ermittelten Radien, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung (Abb. 5-3). Berücksichtigt man die leichte Handhabbarkeit der graphischen Methode, so ist die Übereinstimmung mit den als den wirklichkeitsnah angesehenen [5/7], aus den Schichtliniendiagrammen ermittelten Radien für stark ionogene Verbindungen erstaunlich, zumal die verwendeten Radien für ganzzahlige Ladungen Mittelwerte darstellen.

Allerdings mußte hinsichtlich des Aluminiums (Abb. 5-8) bei den Radien der Ionen mit ganzzahligen Ladungen Korrekturen angebracht werden, denn die in der Literatur angegebenen Werte führten bei Anwendung der graphischen Methode zu sehr unwahrscheinlichen Radien. Zudem lassen sich diese sehr schlecht mit den von Zunger [5/8] nach der Pseudopotentialmethode ermittelten Werten korrelieren, wobei der Kurvenverlauf aus den den anderen Elementen dieser Gruppe vorgegebenen Rahmen fällt. Durch Anpassung der Kurvenform an die der anderen Elemente dieser Gruppe konnten praktikable Ergebnisse erzielt werden (Abb. 5-8).

Ein Resultat der Anwendung dieser neuen Radien ist, daß die Bandbreite der Radienverhältnisse der in den einzelnen Verbindungen auftretenden Atome geringer wird, da die Radienverhältnisse selbst nicht mehr so hohe Werte annehmen (Tabelle III). Solche nach dem graphischen Verfahren ermittelten Ionenradien werden unter anderem in den weiter unten beschriebenen Diagrammen zur Diskussion der Existenzbereiche herangezogen.

5.1.2 Wurtzit - eine Übergangsphase vom Zinkblende- zum NaCl-Typ?

5.1.2.1 Diagramme zur Veranschaulichung der Stabilitätsbereiche

Mithilfe der in den vorausgegangenen Abschnitten gewonnenen größeren Sicherheit zum Thema effektive Ladungen und Radien

können wir nun die Aufzeichnungsformen der Stabilitätsmerkmale wesentlich vergrößern. Bevor Überlegungen dieser Art im Vordergrund standen, wurde bereits versucht, die Bedeutung von Radienverhältnissen für Probleme dieser Art heranzuziehen. In Bild 5-14 sollte eine gewisse energetische Optimierung durch das Wechselspiel der Ausbildung betont kovalenter oder ionogener Atomgruppierungen verdeutlicht werden (siehe auch Bild 5-1) aus Abschnitt 5.1.2.2). Die hier aufgeführten Beispiele illustrieren überdies die Begrenztheit der Regel für Radienquotienten (Krebs, Greenwood [5/9,5/10]). Doch zeigt sich trotz allem eine beachtenswerte Abgrenzung bestimmter dominanter Gittertypen. Als Datenquelle kamen hier nur die bei Pauling [5/11] angegebenen Werte (Tab.III) zur Anwendung. Eine durch Einsetzen der nach Suchet [5/4] berechneten effektiven Ladung des jeweiligen kationischen Bindungspartners modifizierte Form der Berücksichtigung der Polarität zeigt eine deutliche Abgrenzung aller hexagonalen Modifikationen gegenüber dem Zinkblende- bzw. NaCl-Gitter (Abb. 5-15). Eine Variante zu dem in Abschnitt 5.1 aufgeführen Diagramm (Abb. 5-1) führte uns zum Vergleich des effektiven Radienverhältnisses $r_A(S)/r_B(S)$ mit der Elektronegativitätsdifferenz $\Delta\chi$ (Abb. 5-16). In diesem Falle ist eine relativ saubere Unterteilung in verschiedene aufeinanderfolgende Zonen im Sinne der Stabilitätsbereiche von Zinkblende → kub./hex. "Mischsystem" → Wurtzit → NaCl erkennbar. Der Versuch, statt der relativ ungenauen Größe $\Delta\chi$ etwa die effektive kationische Ladung als Parameter einzusetzen, führte keineswegs zu einer günstigeren Abgrenzung der verschiedenen Strukturkategorien (Abb. 5-17). Dies gilt auch für den hier nicht aufgeführten Fall eines Vergleichs der relativen flächendichten kat- und anionischen Ladungen. Die Abstimmung von Elektronenaffinität und Ionisationspotential ist für das Zustandekommen einer kovalenten

Abb. 5-14 Vergleich der Tetraederradienquotienten $r_A/r_B(t)$ mit den Ionenradienquotienten $r_A/r_B(i)$. Homologe Gruppen sind durch Linien gekennzeichnet, wobei die eingezeichneten Nummern die Art der jeweils ersten Verbindung einer Gruppe angibt (Tabelle III). Die senkrechten gestrichelten Linien geben die Intervalle der nach der Ionenradienquotientenregel ermittelten Existenzbereiche der jeweiligen Gittertypen bzw. Koordinationszahlen an (Symbole siehe Abb.5-1)

Abb. 5-15 Bevorzugte Stabilitätszonen bei $r_A/r_B(t)$ gegen q(S). Getönte Zone: Bevorzugtes Auftreten des Wurtzitgittertyps

Abb. 5-16 Bevorzugte Stabilitätszonen bei $r_A(S)/r_B(S)$ gegen $\Delta\chi$

Die gestrichelten Linien geben ungefähr die Grenzen zwischen den Existenzbereichen der jeweiligen Gittertypen in folgender Reihenfolge an: Zinkblende ⟶ Zinkblende/Wurtzit ⟶ Wurtzit ⟶ Kochsalz

Abb. 5-17 Darstellung der Existenzbereiche der einzelnen Gittertypen in Abhängigkeit von dem aus den Suchet'schen effektiven Ladungen gewonnenen effektiven Radienverhältnissen $r_A(S)/r_B(S)$ und den kationischen effektiven Ladungen q(S)

Abb. 5-18 Bevorzugte Zonen der Stabilität der einzelnen Verbindungsklassen in einem Diagramm, das die Elektronenaffinität der anionischen Bindungspartner und die ersten Ionisierungspotentiale der kationischen Bindungspartner berücksichtigt.
--------- Trennlinien der einzelnen Existenzbereiche wobei die nur in der Wurtzitstruktur auftretenden Verbindungen einen Sonderbereich bilden. Im Bereich des die II-VI Verbindungen beinhaltenden Sektors finden sich auch die Verbindungen der d^0-, d^5- und d^{10}-Elemente

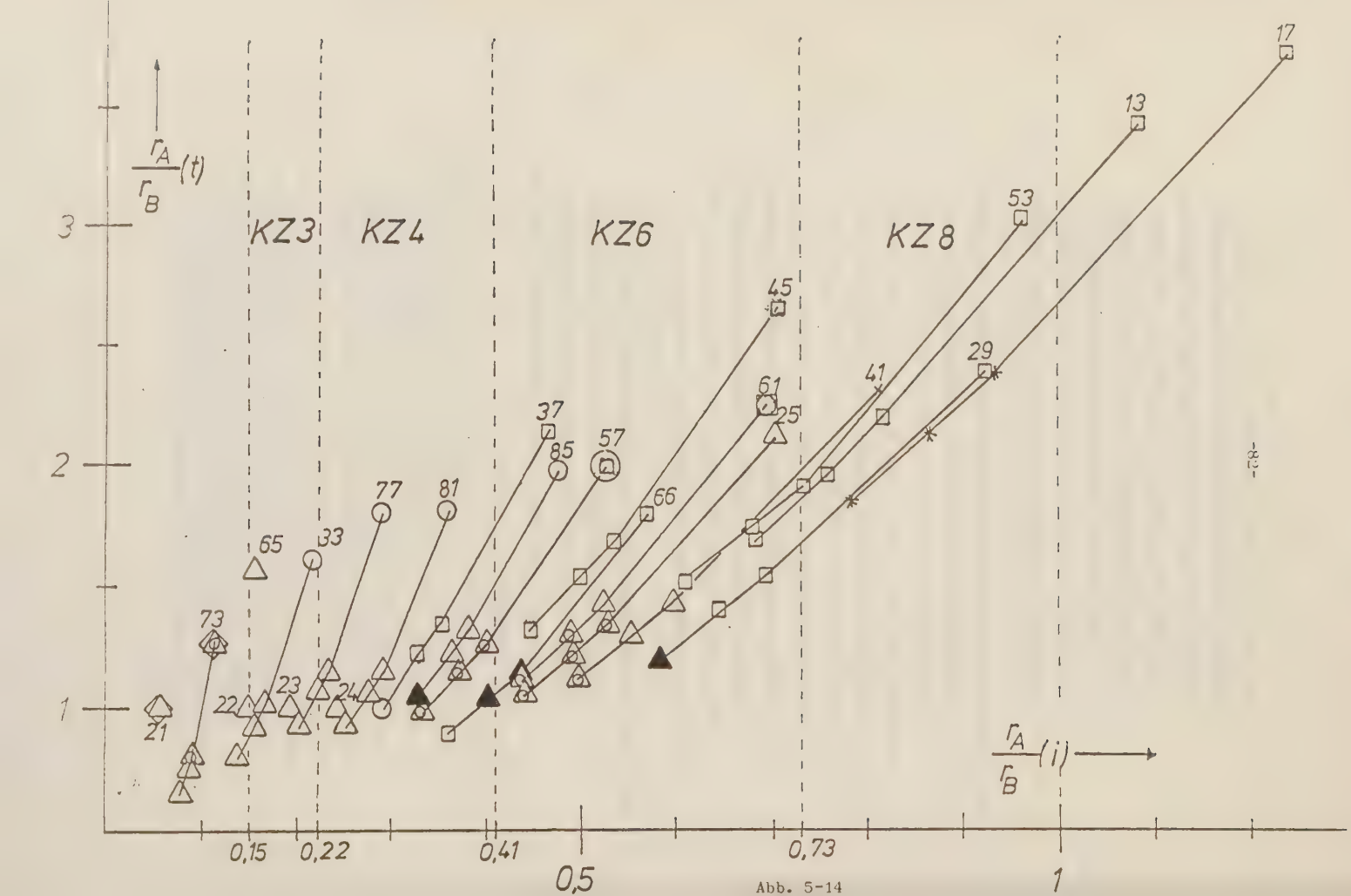

$\frac{r_A}{r_B}(t)$
KZ3
KZ4
KZ6
KZ8
3
2
1
17
13
53
45
29
41
61
25
37
85
57
66
77
81
65
33
73
21
22
23
24
$\frac{r_A}{r_B}(i)$
0,15
0,22
0,41
0,73
0,5
1

Abb. 5-14

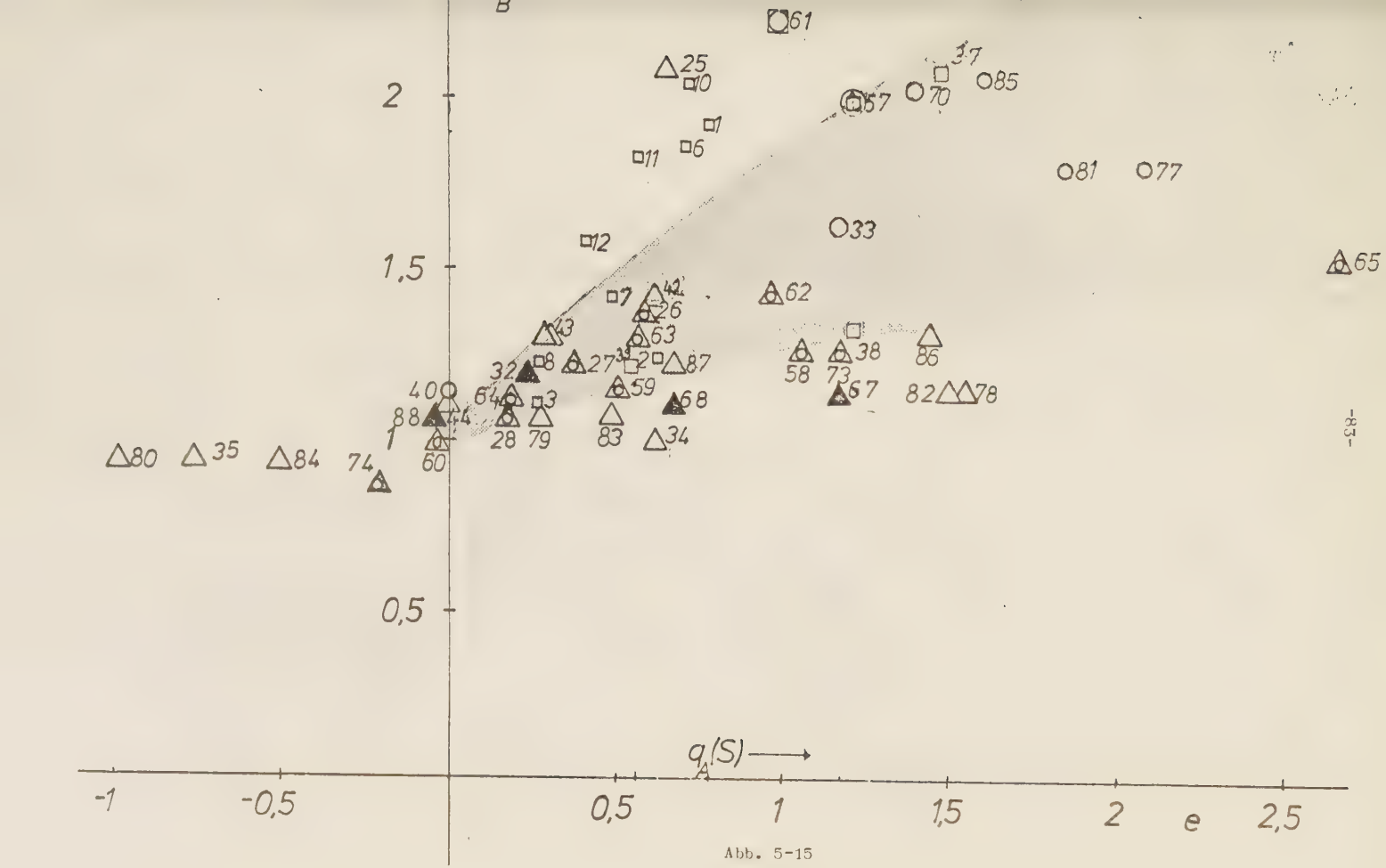

B
61
25
10
1
11
6
37
85
57
70
81
77
33
12
65
62
7
42
26
43
63
38
86
58
73
67
82
78
32
8
27
2
87
59
40
64
3
68
88
44
28
79
83
34
80
35
84
74
60
2
1,5
1
0,5
q_A(S)
-1
-0,5
0,5
1
1,5
2
e
2,5

Abb. 5-15

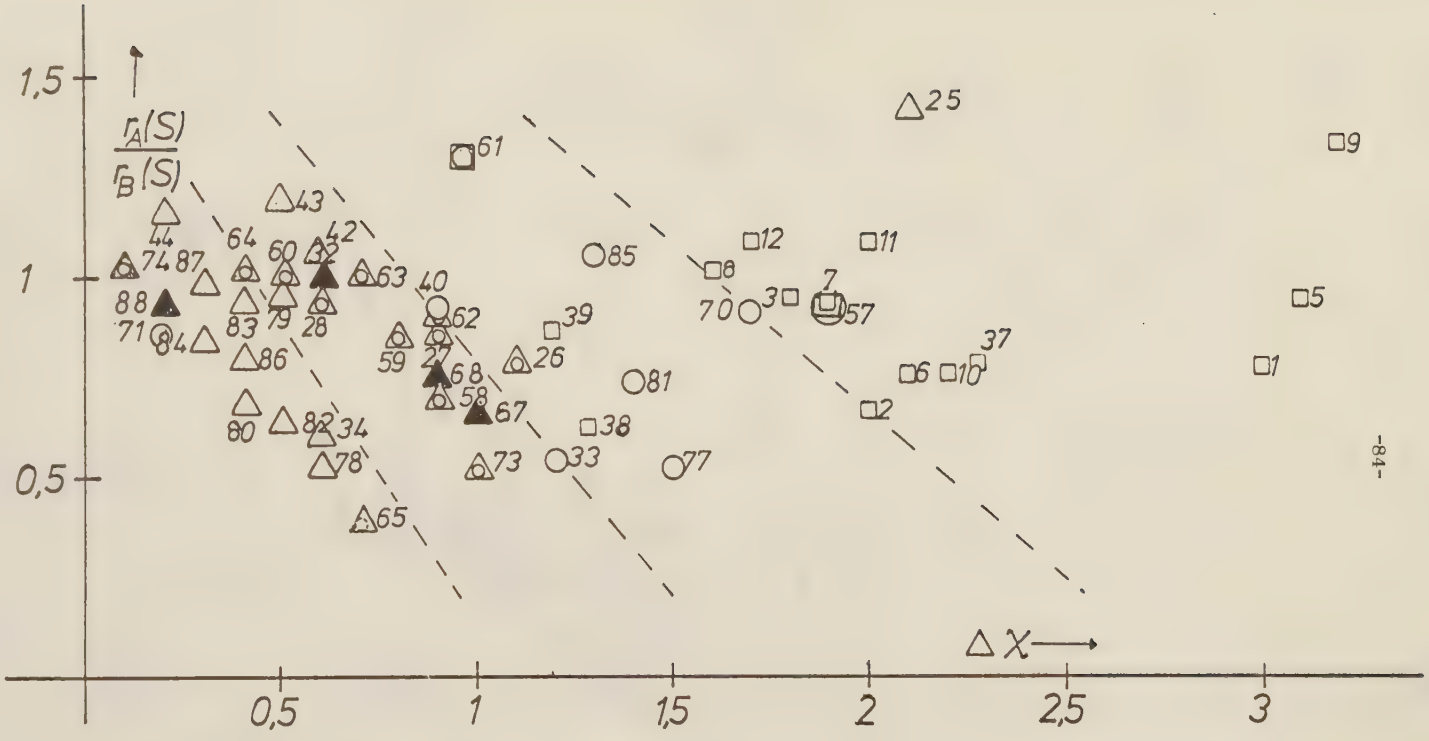


Abb. 5-16

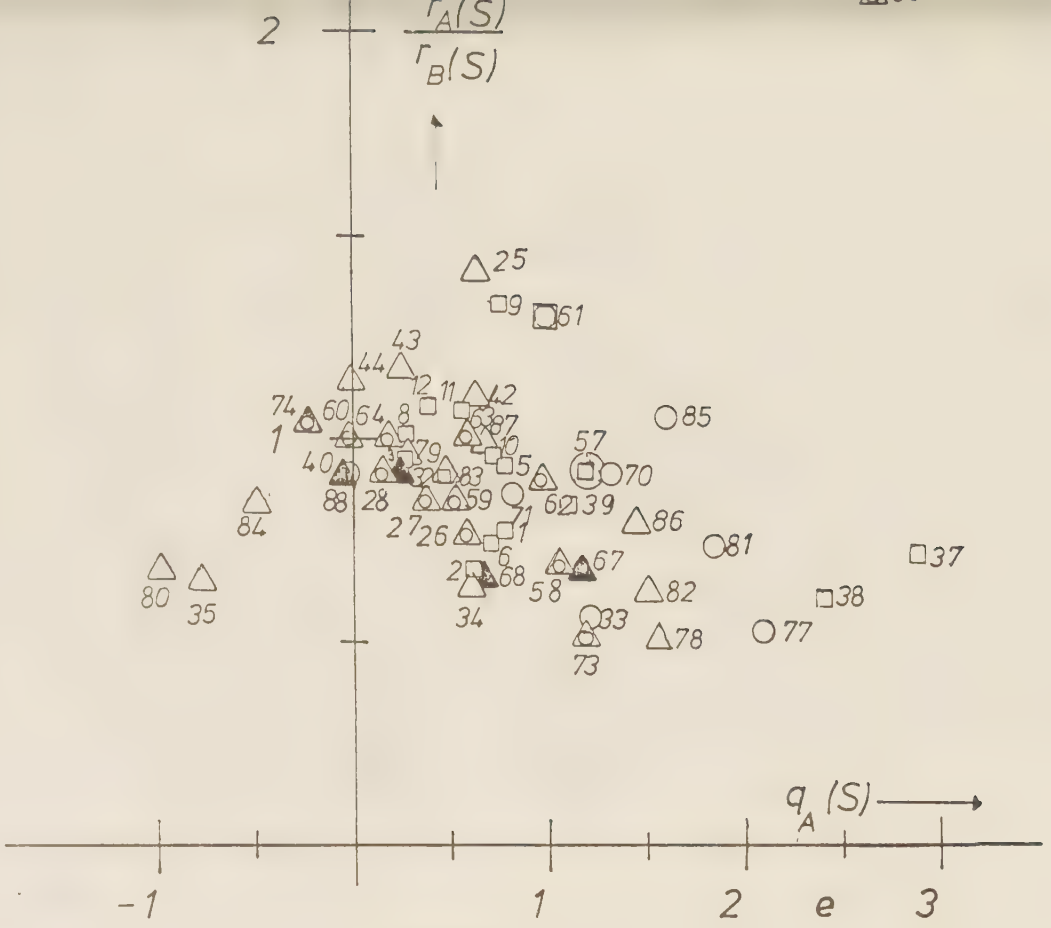
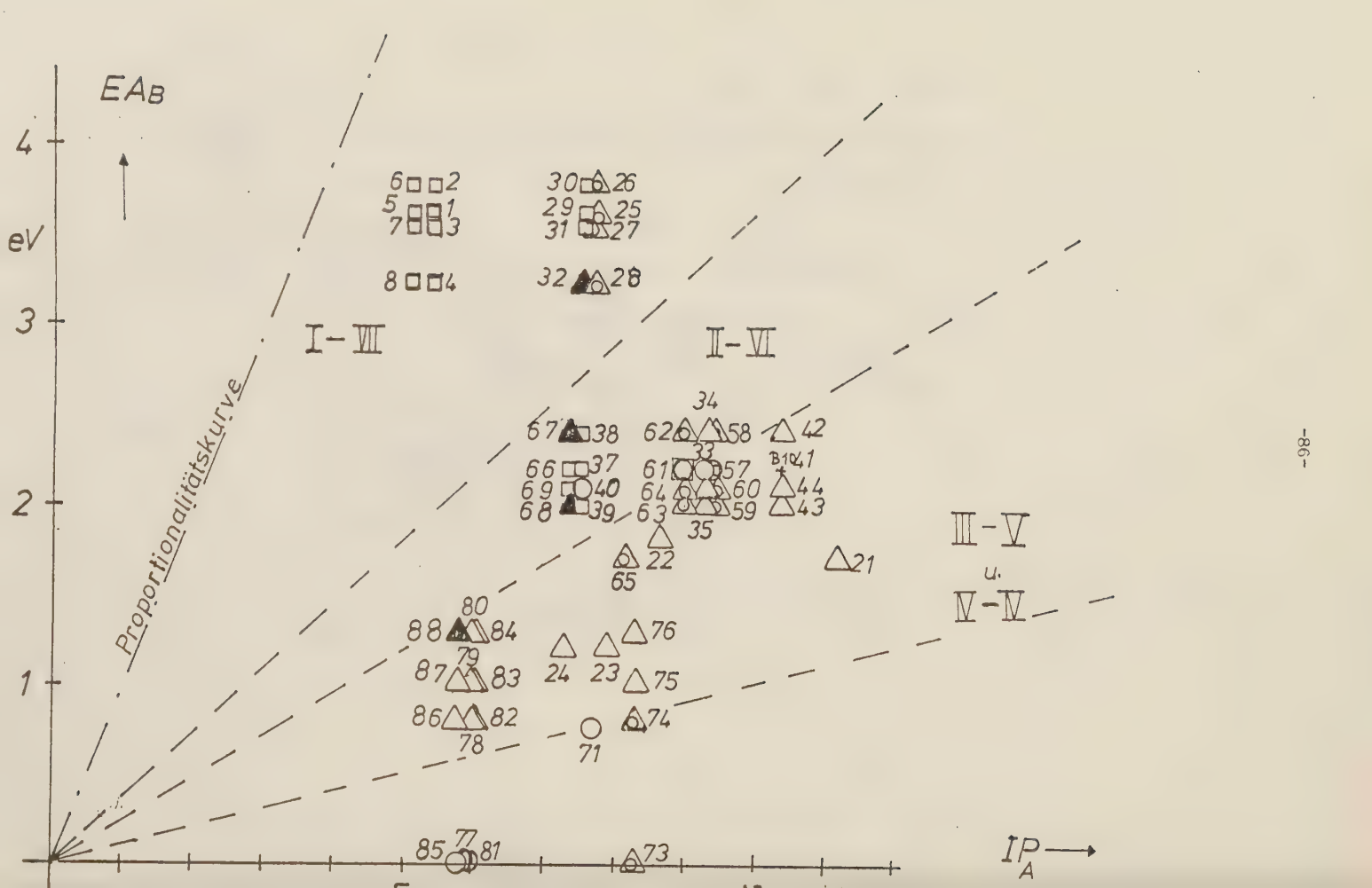


Abb. 5-17


EAB
eV
4
3
2
1
IPA
Proportionalitätskurve
I-VII
II-VI
III-V
u.
IV-IV
6 2
5 1
7 3
8 4
30 26
29 25
31 27
32 28
34
67 38
62 58 42
33
66 37
61 57
B10 41
69 40
64 60 44
68 39
63 59 43
35
22
65
21
80
88 84
79
87 83
24 23 75
86 82
78
71
74
76
85 77 81
73

Bindung von großer Wichtigkeit. Eine Einordnung der in Frage kommenden Stoffe in ein besonderes Schema (Abb. 5-18) führt hier zu einer recht guten Unterteilung in verschiedene Strukturformen, die, im Gegensatz zu Abb. 5-16 eine etwas unterschiedliche Sequenz ihrer gegenseitigen Abgrenzung zeigen, nämlich NaCl ⟶ kub./hex. "Mischsystem" plus Wurtzit (O) ⟶ Zinkblende bzw. Diamant ⟶ Wurtzit (N) bzw. I-VII II-VI ⟶ III-V(kub.) bzw. IV-IV ⟶ III-V(hex.). Daß gerade bei den minimalen geometrischen Gruppierungsdifferenzen (siehe z.B. Abschnitt 3.2.2.3) im Falle der Veränderung des theoretischen c/a-Achsenverhältnisses bei Verbindungen vom Wurtzittyp elektrostatische Gegebenheiten eine besondere Rolle spielen, wird aus Abb. 5-19 verdeutlicht, wo die Veränderung von c/a gegen die effektive Ladung des kationischen Partners aufgetragen ist. Läßt man den abnormen Fall des SiC unberücksichtigt (Nr. 65), zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Stabilität der Wurtzitmodifikation, ausgedrückt durch die Stauchung der C-Achse, von der Polarität der Gitterbausteine.

5.1.2.2 Diskussion der Existenzbedingungen von Wurtzit

In dem vorliegenden Abschnitt soll unter anderem versucht werden, die Erkenntnisse, die aus den geometrischen Berechnungen im Kapitel 3 erarbeitet wurden und zunächst ganz allgemein auf die räumlichen Einlagerungsmöglichkeiten intrinsiver und extrinsiver Punktdefekte in Zwischengitterplätzen abgezielt waren, auf das Verständnis der Umlagerungsvorgänge kubisch/hexagonal bei tetraedrisch-kovalenten Strukturen zu übertragen. Grundsätzlich lassen sich folgende Arten der Entstehung von Wurtzitverbindungen, als Prototyp einer hexagonalen Struktur dieser Art,unterscheiden:

a) Das Wurtzitgitter ist von vornherein die einzige unter Normaldruck stabile Modifikation (Beispiel: III-V-Nitride)
b) Es hängt von Milieu- und Wachstumsbedingungen ab, ob (auch) ein hexagonaler Gitteraufbau zustandekommt (Beispiel: Polytypen in II-VI-Sulfiden und -Seleniden - keine echten Phasenumwandlungen!)
c) Wurtzit wird reversibel aus der Zinkblende-Struktur gebildet (Beispiel: Cu-(I) bzw. Ag-(I)-Halogenide. Echter Phasenübergang!).

Bevor noch näher auf die Ergebnisse einer vergleichenden Betrachtung eingegangen wird, ist eine Ausschließung solcher Verbindungen notwendig, die in der Auflistung zwar aufgeführt sind, sich aber aus verschiedenen Gründen schlecht in die verschiedenen Schemata einfügen. Die einfachsten Fälle liegen bei Borarsenid und -antimonid sowie bei Berylliumtellurid vor, deren Existenz bzw. Stabilität als binäre 1:1-Verbindung vom tetraedrisch-kovalenten Typ heute ernsthaft angezweifelt werden muß. Für die effektiven Ladungen nach Suchet errechnen sich hier Werte, die im Sinne von dativen Bindungen die höchstzulässigen Grenzen meist weit überschreiten. Im selben Maße wächst auch die Diskrepanz zwischen der Summe der entsprechenden effektiven Radien und den (vermeintlich) ermittelten, in der Literatur angegebenen Atomabständen. Eine andere Gruppe von Verbindungen ist zwar in der angegebenen Struktur als gesichert anzusehen, muß aber im Sinne der Präparationstechnik als hochgradig metastabil bezeichnet werden. Dazu zählen beispielsweise BN, CuF und ggf. auch CuH.

SiC läßt sich besonders schwer zuordnen, da die Stabilität der rein kubisch bzw. hexagonal strukturierten Modifikation und die Eigenart seiner zahlreichen Polytypen komplexerer Bauweise sehr stark von den oft nicht näher bekannten Ent-

stehungsbedingungen abhängt. Es sind hier beide Grundformen der Defektgeneration beim Kristallisieren vertreten: Eine davon ist bedingt durch den jeweiligen Überschuß einer der beiden Komponenten - nicht selten dominiert jedoch die Mitwirkung mindestens eines Fremdelements.

Die homöotektischen Strukturen vom Typ Zinkblende und Wurtzit unterscheiden sich in ihrer Gitterenergie nur wenig. Obwohl ein direkter Phasenübergang nur selten beobachtbar ist, wurde die Koexistenz B3/B4 jedoch generell als Transformation zweiter Ordnung klassifiziert (Verna, Krishna [5/22]).Gerade bei den im Bereich höherer Temperaturen stabilen Wurtzitverbindungen, die eine merkliche Stauchung in Richtung der c-Achse aufweisen, ist es überdies interessant, nach dem Grund der Präferenz dieser Modifikation zu fragen.

Als auslösender Faktor im Falle einer B3/B4-Umwandlung läßt sich prinzipiell die Erreichung einer kritischen Konzentration von Frenkeldefekten im Sinne

$$A_A \rightarrow A_i + V_A$$

(A Atom des "kationischen" teilgitters) verstehen.
Die spezielle Relaxation innerhalb der besetzten Zwischengitterposition im Sinne einer größeren Zahl nächster Nachbarn der B-Sorte könnte hier das Rearrangement im Gesamtgitter vorbereiten und lenken. Dies gilt vor allem für Verbindungen, wie sie eingangs als Fall c) bezeichnet wurden.
Bei 1:1-Verbindungen, die die Modifikationen B3 und B4 gemeinsam repräsentieren, ohne daß ein thermodynamisch sauberer Phasenübergang bekannt geworden ist, wie auch bei den "reinen" Wurtzit-Verbindungen, kann ein Defizit an leichter flüchtigen B-Komponenten im Sinne

$$B_B^- \longrightarrow B^O(gas) + e^- + V_B$$

$$A_A^+ \longrightarrow A_i^+ + V_A$$

$$V_A + V_B \longrightarrow \text{Oberfläche}$$

durch Besetzung kationischer Zwischengitterplätze (Bilanz: $A^+ + e^-$) gegebenenfalls zur Stabilisierung des B4-Gittertyps führen. Dies sind die unter a) und b) angeführten Fälle.

Verfolgt man die in den Abb. 3-16, a und b, aufgeführten Kurven zum (maximalen) Raumbedarf eines oktaedrischen Zwischengitterplatzes r_3, so stellt man fest, daß im Fall des Wurtzitgitters ein Verhältnis der Atomradien r_1/r_2 vom Wert 1,0 ein solches Maximum bildet. Beim Zinkblendegitter fällt das Maximum für r_3 mit dem Schwellenwert zwischen oktaedrischem und tetraedrischem Charakter der jeweiligen Gitterlückenart (ZA_x bzw. ZB_x)[x] zusammen. Zugleich aber muß festgestellt werden, daß die Polarität solcher Zwischengitterplätze maximaler Ausdehnung ein Minimum darstellt, wenn es um die elektrostatische Wechselwirkung mit einem eingelagerten Atom geht.

In Abb. 5-20 sind diese Kurvenverläufe aus Abb. 3-16b ergänzt durch die Gegenüberstellung von Zwischengitterradius und den entsprechenden Radien der Gitterbausteine auf der Basis eines Modells starrer Kugeln. Es wird sich in den weiteren Betrachtungen zwar zeigen, daß Deutungsversuche zum Thema Wurtzitstabilität auf der Basis rein geometrischer Betrachtungen zur Zwischengitterposition unzureichend bleiben müssen, daß sie aber zusammen mit weiteren Betrachtungsweisen der modernen Festkörperchemie

---

[x] Z Zwischengitterplatz, x Zahl nächster Nachbarn

zu einem besseren Verständnis dieses komplexen Gebiets beitragen können.
Kommen wir nochmals auf die in Abb. 5-16 dargestellte Sequenz der verschiedenen Modifikationen zurück. Bei einem Intervall der effektiven Radienverhältnisse r_A/r_B von 1,2 bis 0,5 (nach Suchet [5/4]) zeichnen sich grob folgende Gebiete ab:

(Pauling / 5/11 /)	Gittertyp
0-0,6	Diamant bzw. Zinkblende
0,6-1,2	Koexistenz Zinkblende/Wurtzit
> 1,2	Wurtzit

Von den Elementen der 4. Hauptgruppe, die (auch) im Diamantgitter kristallisieren, ist bisher keine echte Wurtzitform bekanntgeworden. Obwohl hier beim Eigenzwischengitteratom M_i das "extended self-interstitial" im Sinne einer lokalen Gitterverzerrung über etwa 2 Koordinationssphären postuliert wird, scheint es bindungsmäßig bzw. energetisch nicht genügend Stabilität aufzuweisen (labile Gitterrelaxation), um ein Umklappen in die Symmetrie des Wurtzitgitters auslösen zu können. Es besteht im völlig unpolaren Fall einer sp^3-Bindung wohl auch keine Triebkraft für die Ausbildung des letzteren.

Das gleiche gilt für den Stabilitätsbereich des reinen Zinkblendegitters (III-V-Verbindungen). Hier ist die Polarität noch wenig ausgeprägt. Dies führt nicht nur zu ähnlichen Bindungsverhältnissen beim ("kationischen") Zwischengitteratom - es läßt auch keinen nennenswerten Energiegewinn beim Übergang zum Wurtzittyp erwarten.

Diejenigen Verbindungen, bei denen es von den präparativen Randbedingungen abhängt, ob sich die Zinkblende- oder

die Wurtzitmodifikation ausbildet, sind bereits durch eine höhere Elektronegativitätsdifferenz charakterisiert (überwiegend II-VI-Verbindungen).
Der stärkere Anteil an dativen Bindungen im dreidimensionalen sp^3-System führt zu einem leichteren, elektrostatisch bedingten Umklappen in einen energetisch günstigeren Zustand - sei es die lokale Atomgruppierung um einen (A-)Zwischengitterplatz, sei es, die Stauchung des gesamten Gitters in einer Vorzugsrichtung.
Einen reversiblen, thermodynamisch einwandfreien Phasenübergang B3 → B4 beobachtet man bei verschiedenen Halogeniden des Kupfers und Silbers. Hier hat der besonders ausgeprägte dative Charakter des sp^3-Systems dafür gesorgt, daß die Gitterenergie dieser Verbindung entsprechend herabgesetzt und schon allein dadurch Platzwechselvorgänge im Sinne eines elektrostatisch bedingten Energieminimums ermöglicht werden.

Eine durch Unstöchiometrie ($n_B < n_B^x$) ausgelöste Überbesetzung oktaedrischer Zwischengitterplätze durch die "kationische" Komponente ist, wie schon weiter oben erwähnt, wohl die wesentliche Ursache der Dominanz der Wurtzitmodifikation in den Verbindungen mit dem größten $\Delta\chi$-Wert, sie ist aber auch, ganz allgemein, über die Energiedifferenz $A_A^{x\cdot}B_i \rightarrow A_i^{(x-\delta)^+}B$ energetisch entsprechend gestützt (stabile Gitterrelaxation). Die stärkere Stauchung der c-Achse (s.Abb. 5-19) bringt die energetische Minimalisierung hier auch am stärksten zum Ausdruck. Bei Betrachtung der geometrischen Gegebenheiten, wie sie in Abb. 5-21 dargestellt sind, wird auch deutlich, daß bei Anordnung der Doppelschichten einer dichtest besetzten Kristallebene (21a) im Falle starker Polarität die "auf Deckung" ausgerichtete Version (21c) diejenige, die "auf Lücke" orientiert ist, übertreffen muß. Daß aber eine derartige Atomgruppierung nicht einfach in die vorteilhafte Doppel-

Abb. 5-19 Abgrenzung der nur in reiner Wurtzitstruktur auftretenden Verbindungen in einem Diagramm, das das Achsenverhältnis c/a der Wurtzitmodifikation und die kationische effektive Ladung nach Suchet berücksichtigt. Die gestrichelte vert. Linie gibt das Achsenverhältnis c/a einer idealen Wurtzitstruktur an (1.633)

Abb. 5-20 Abhängigkeit des Gitterlückenradius von
a) dem Radienverhältnis (r_1/r_2) der Bindungspartner
b) der Größe der Atomradien der Bindungspartner

.....	Zinkblende	⌜OKZ-TKZ-Paar⌝
- . - . - . -	Wurtzit	⌜OKZ-Paar⌝
- - - - - - - -	Wurtzit	⌜TKZ-Paar⌝
– – – – – – – –	NaCl	⌜TKZ-Paar⌝

Abb. 5-21 a) Dichtest besetzte Ebene ("Doppelschicht") beim A4, B3- und B4-Typ
b) Kombination der Grundstrukturelemente im Zinkblendegitter ("auf Lücke") x)
c) Kombination der Grundstrukturelemente im Wurtzitgitter ("auf Deckung") x)

x) Abnehmende Kreisdurchmesser sollen Reihenfolge der Atomlagenschichtung kennzeichnen

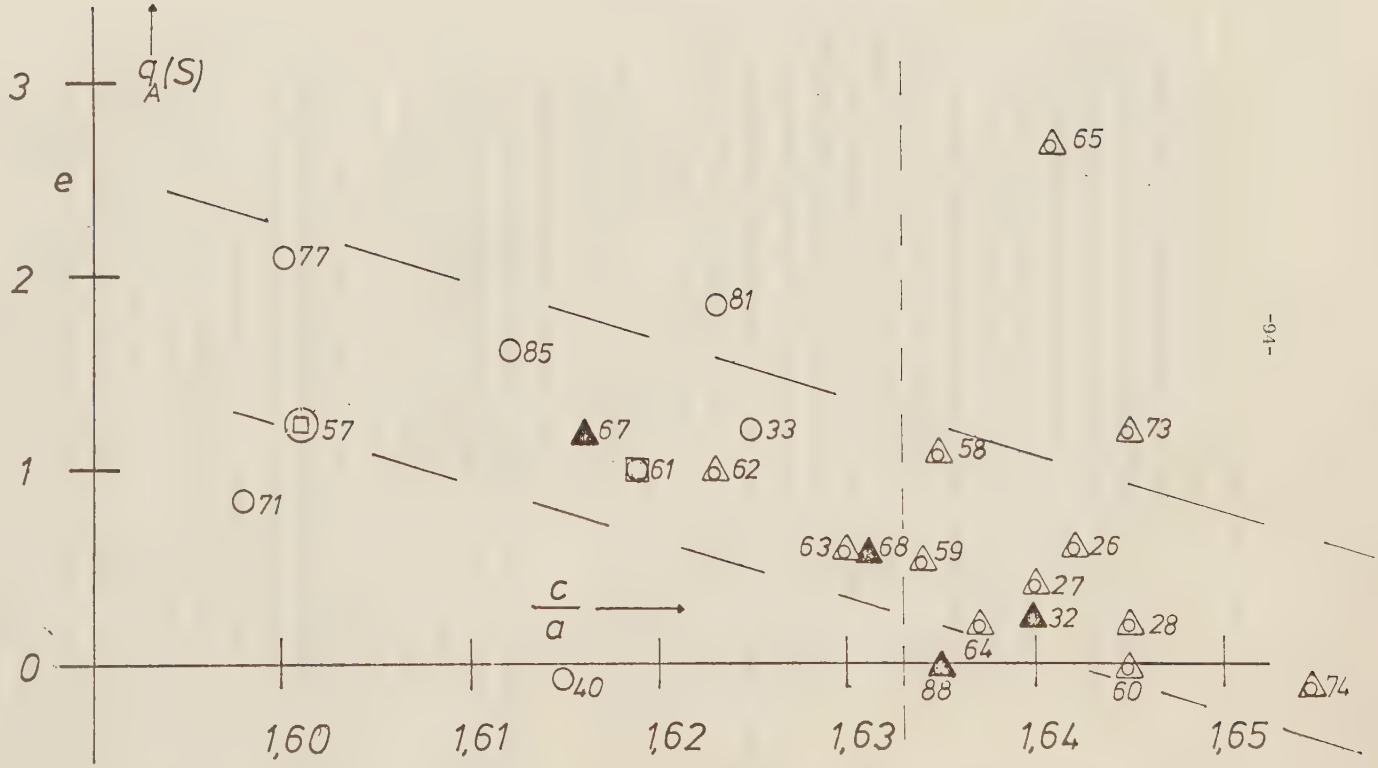

3
2
1
0
e
$q_A(S)$
1,60
1,61
1,62
1,63
1,64
1,65
c/a
77
81
85
57
67
33
61
62
71
58
73
65
63
68
59
26
27
32
28
64
88
60
74
40

Abb. 5-19

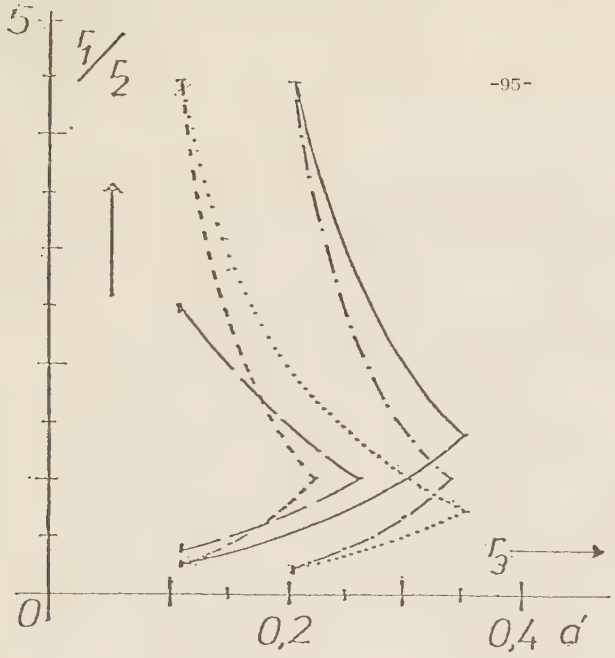


Abb. 5-20a

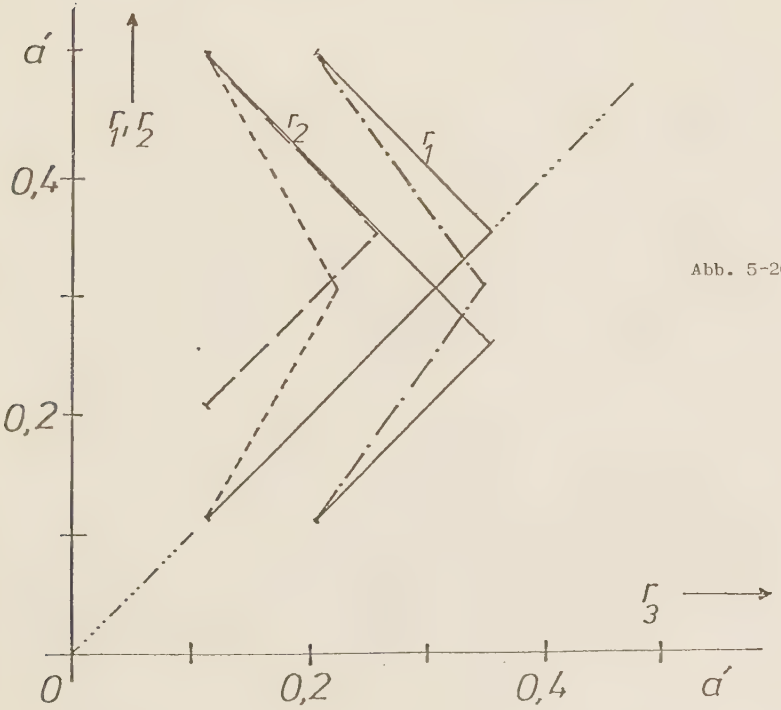


Abb. 5-20b

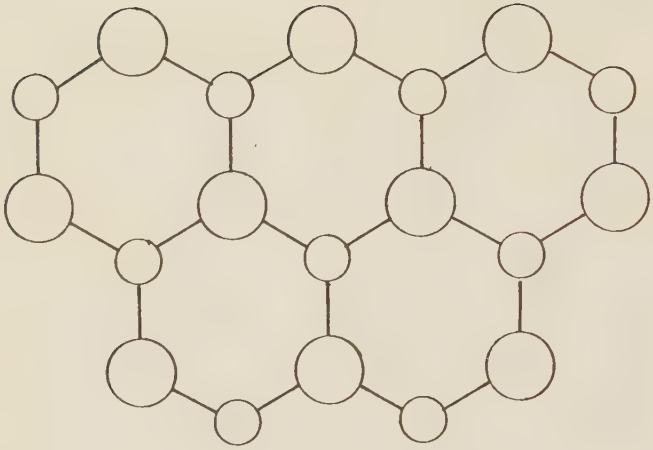


Abb. 5-21a

Abb. 5-21b

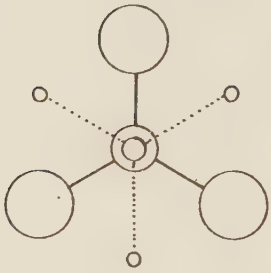
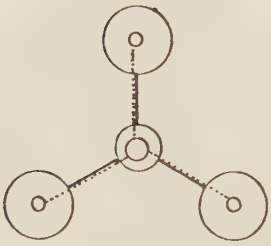


Abb. 5-21c



Zinkblende

("ABCABC")

Wurtzit

("ABAB")

Sechsfachkoordination des Kochsalzgitters umschlägt - dafür sorgt die starke Tendenz der Bindungspartner aus der zweiten Periode zur gerichteten (sp^3-)Bindung.

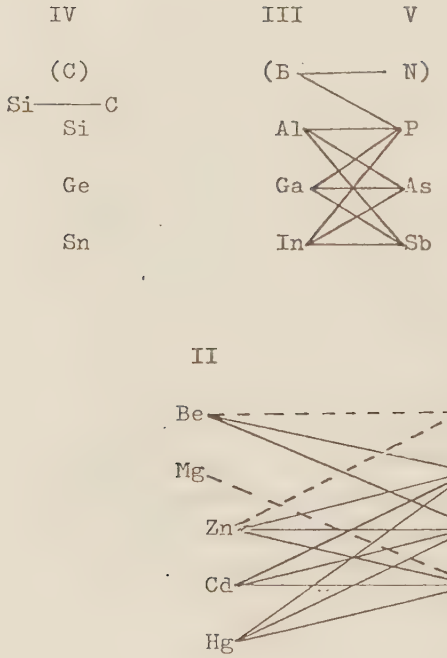
Abschließend seien durch Betrachtungen innerhalb des Periodischen Systems (Abb. 5-22, a-e) nochmals die wichtigsten Gruppierungen herausgegriffen. Es ist jeweils nur die stabilere der zwei hier diskutierten Modifikationen aufgetragen. Die schwach bis unpolaren Kombinationen sind in Abb. 22a dargestellt. Kohlenstoff und Bornitrid wurden in Klammern gesetzt, da deren stabilste Modifikation als Schichtgitter auftritt. Aus Abb. 22b läßt sich entnehmen, daß auch bei den II-VI Verbindungen trotz verstärkter Polarität die meisten Verbindungen noch bevorzugt im Zinkblendetyp auftreten.

Fehlende Verbindungslinien bedeuten andersartige Gittertypen. Im Falle der I-VII-Verbindungen (Abb. 22c) sind in den meisten Fällen die beiden Gittertypen praktisch gleichwertig. CuF und das Pseudohalogenid CuH sind trotz ihres metastabilen Charakters hier mit eingetragen. Aus Abb. 22d sind die Übergangsmetallchalkogenide eingetragen, deren bindungsmäßige Basis eine (nahezu) halbgefüllte 3d-Schale ist. Schließlich sind in Abb. 22e nochmals alle besonders stabilen Wurtzitverbindungen aufgeführt, deren Verknüpfung mit einem Element der ersten Achter-Periode deutlich gemacht wird. Das hier nicht aufgeführte MgTe(Nr.40) fügt sich jedoch gut in das Diagramm der Abb. 5-18 ein. Die dort eingezeichneten Werte von EA_B für Nitride müssen nach unserer Ansicht aufgrund extrapolativer Korrektur um mindestens 1,2 eV angehoben werden und vermitteln dann auch in dieser Auftragungsart eine Sequenz der Gitterstabilität, wie sie in Fig. 5-16 dargestellt ist.

Abb. 5-22a,b,c,d,e Darstellung der Verknüpfung der Elemente innerhalb des Periodensystems mit den daraus resultierenden Gittertypen:

Zinkblende ————————

Wurtzit - - - - - - - -

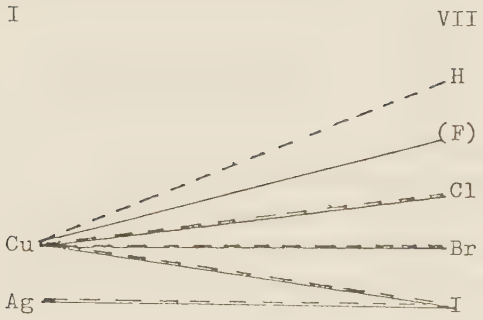


a)

Diamant bzw. Zinkblende —— bei IV - IV - und III - V -Verbindungen

b)

Wurtzit - - - und Zinkblende —— bei II - VI - Verbindungen

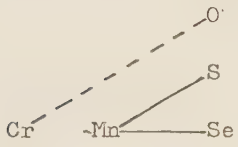


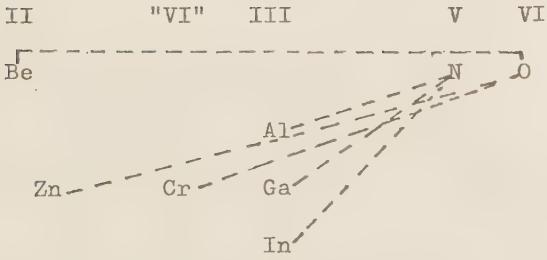
c)

Wurtzit - - -
und
Zinkblende ——
bei
I - VII -
Verbindungen

"VI" VII VI
$(s^2d^4)(s^2d^5)$

d)
Übergangsmetall-
chalkogenide





e)

Hochtemperatur-
stabile Wurtzit-
verbindungen
(außer MgTe)

Abb. 5-22

5.2 Großwinkelkorngrenzen im Silicium

5.2.1 Natürliche Entstehung bei Erstarrungsprozessen; Phänomenologie, Probenselektion

Mit der Zunahme der Arbeiten, die sich mit der Darstellung von multikristallinen Materialien aus der Schmelze befassen [5/12, 5/13], scheint es angebracht, sich näher mit den speziellen Eigenschaften von Großwinkelkorngrenzen zu befassen. Unter diesen sind es die inneren Oberflächen niedriger Energie, teilweise von der Art der Zwillinge höherer Ordnung, die das bevorzugte Objekt mehr grundsätzlicher Untersuchungen sind. Vor Jahren schon hat Hornstra [5/14], die Konstruktion von verschiedenen Korngrenzentypen, die durch Verdrehen von zwei Kristallbereichen gleicher Orientierung (110) um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene entstehen, beschrieben. Bei ganz bestimmten Winkeln zwischen 0^{o} und 90^{o} ergaben sich mikroskopische Zwillingsebenen verschiedener Ordnung (symmetrische Korngrenzen). Diese treten dann auf, wenn die Kippachse sowohl parallel zu (100) als auch zur (110)Ebene, als typisch makroskopische Symmetrieebenen, verläuft.

Die Dichte freier Bindungen ("dangling bonds") kann ebenfalls als Merkmal der verschiedenen Korngrenzentypen angesehen werden. Im Falle der Verkippung um $70^{o}32'$ ist ein Idealzustand hergestellt (keine freien Bindungen), der weder eine Bindungsdeformation noch neue strukturelle Elemente zur Vermeidung von freien Bindungen erfordert. Dies ist der bekannte Fall der (111)/(111)-Zwillingsgrenze, die sich durch eine 60^{o}-Drehung des Gitters um die [111]-Achse beschreiben läßt.

Unter weniger idealen Kippwinkeln ist die Einführung struktureller Elemente (Fünf- und Siebenringe bzw. drei- und fünfbindige Atome/Ionen) oder gekrümmter Bindungen notwendig, um stark verspannte Gitterbereiche ohne Zuhilfenahme freier Bindungen zu realisieren. Es gibt auch Winkelbereiche, in denen nach Hornstra die Konstruktion von Korngrenzen ohne Verwendung von freien Bindungen nicht gelingt. Zur selben Zeit wurden ähnliche Modelle von Kohn [5/15] entwickelt, die im Gegensatz zu Hornstra, keine unausgeheilten Bindungssysteme erlauben. Dort sind jedoch Ansätze vorhanden, um die kompliziertere dreidimensionale Situation zwischen verkippten Kristallbereichen zu erfassen.

In der vorliegenden Arbeit sollen alle denkbaren Wege zur modellmäßigen Defektoptimierung in den durch Messungen bestimmten realen Korngrenzen angewendet werden. In der Vergangenheit haben außer Kohn und Hornstra sich noch andere Autoren mit der experimentellen Charakterisierung von Korngrenzen, speziell in Elementgittern, befaßt [5/16, 5/17]. Sorgfältige Probenvorbereitung ist hier eine wichtige Voraussetzung für effektives Arbeiten.
Im vorliegenden Fall wurde die Pseudo-Kikuchi-Methode zur Bestimmung der Kornorientierung benützt. Schon früher konnte sie für ähnliche Aufgaben zum Einsatz gebracht werden [5/18].

5.2.2 Orientierungsbestimmung derartiger Korngrenzen mittels Pseudo-Kikuchi-Diffraktographie

5.2.2.1 Beschreibung der Pseudo-Kikuchi-Methode

Das Kikuchi-Diffraktogramm hat seinen Namen von einem Linienmuster, das bei der Untersuchung von relativ dicken Proben mit dem Elektronenmikroskop auftritt und von Kikuchi entdeckt wurde [5/19]. Die Entstehung dieses Linienmusters kann damit erklärt werden, daß ein Elektronenstrahl beim Durchdringen eines Kristalls unelastisch und inkohärent

gestreut wird. Für den Fall, daß eine Ebenenschar die Bragg'sche Bedingung erfüllt, werden die Elektronen jedoch kohärent zurückgestreut. Dies wiederum führt zur Ausbildung zweier Strahlungskegel. Die beiden Kegel schneiden die Ebene der Photoplatte oder eines Detektors und bilden dabei als Schnittlinie leicht gekrümmte Linienpaare aus, welche in jedem Falle mit einer bestimmten kristallographischen Ebene korreliert sind. Der Winkel, der zwischen den beiden Kegeln besteht, ist identisch mit dem Wert des doppelten Braggwinkels.

Bei der Pseudo-Kikuchi-Methode kommt ein Rasterelektronenmikroskop mit einer sog. "rocking-beam"-Ausrüstung zum Einsatz. Wir hatten die Möglichkeit, das Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ JEOL SM 50A (50 kV) des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung in Stuttgart zu verwenden.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode wurde von Pirug [5/20] angegeben. In diesem Kapitel geben wir nur einen kurzen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften. Der "rocking-beam"-Zusatz hat die Aufgabe, dafür zu sorgen, daß der Elektronenstrahl nicht auf der Probenoberfläche F_p (Abb. 5-20), sondern auf einer Ebene F_R rastert, die koplanar zu F_p oberhalb der Proben liegt. Der Elektronenstrahl trifft die Probe nur in einem Punkt C, während er rastert (Abb. 5-23). Die rückgestreuten Elektronen werden im vorliegenden Falle mit einem Detektor registriert. Während des Rasterns bildet der Primärelektronenstrahl verschiedene Winkel mit den einzelnen kristallographischen Ebenen, unter denen sich auch der Braggwinkel befindet.

Für jeden Braggwinkel gibt es natürlich aufgrund der beidseitigen Bestrahlung der Ebenen (s.Abb. 5-23 zwei Bragg'sche bzw. kohärente Rückstreuungen, die jeweils

Abb. 5-23 Schematische Darstellung einer Anordnung zur Erzeugung von Pseudo-Kikuchi-Diffraktogrammen

F_R Rasterebene des Elektronenstrahls
C Punkt der Kristalloberfläche, auf der der Elektronenstrahl während des Rasterns fixiert ist
F_P Kristalloberfläche
θ Winkel zwischen Netzebene und Elektronenstrahl
1 Detektor, 2 Netzebene, 3 Kristall

Abb. 5-24 a) Schemátische Darstellung eines Pseudo-Kikuchi-Diffraktogramms: 1) Kikuchi-Linien 2) Polkreuzmittelpunkt 3) Bildmittelpunkt
b) Kikuchidiffraktogramm (Photographische Aufnahme)

Abb. 5-25 a) Kikuchikarte (Photographische Aufnahme, zusammengestellt aus mehreren Einzelaufnahmen)
b) Schematische Darstellung einer Kikuchikarte mit teilweiser Indizierung der Ebenen und Pole. Die schwarzen Punkte geben die Orientierung der untersuchten Kristallbereiche an.
c) Poldiagramm, die schwarzen Punkte geben wiederum die Probenorientierung wie unter b) an

Abb. 5-26 a) Schematische Darstellung einer Korngrenzenabbildung 1) Verbindungslinie der Korngrenzenendpunkte 2) Die verzerrt abgebildete Korngrenze 3) Polkreuzzentrum 4) Bildmitte
b) Kikuchiaufnahme der zum späteren Modellbau ausgewählten Korngrenze mit den daran angrenzenden Kristallbereichen

Abb. 5-27 Schematische Darstellung eines kolumnar gewachsenen polykristallinen Körpers, wie er zur Probenselektion ver wandt wurde.
1) Korngrenze ($\perp$ zur Probenoberfläche)

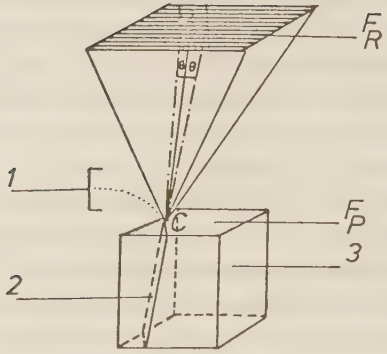


Abb. 5-23

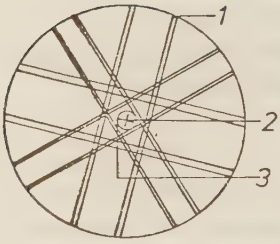


Abb. 5-24a

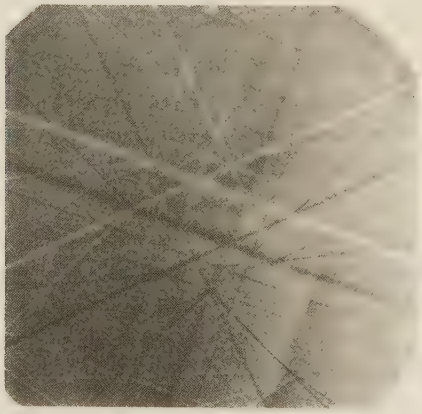


Abb. 5-24b

Abb.
5-25a

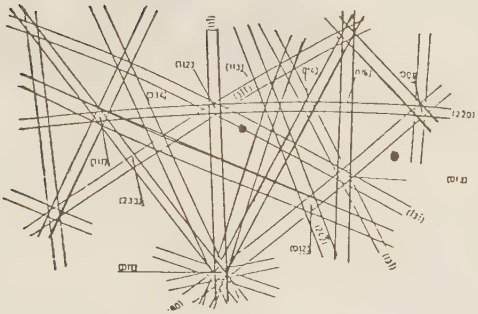


Abb.
5-25b

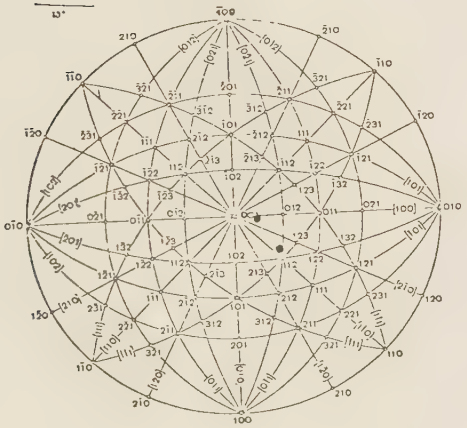


Abb.
5-25c

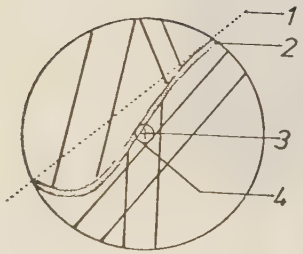


Abb. 5-26a

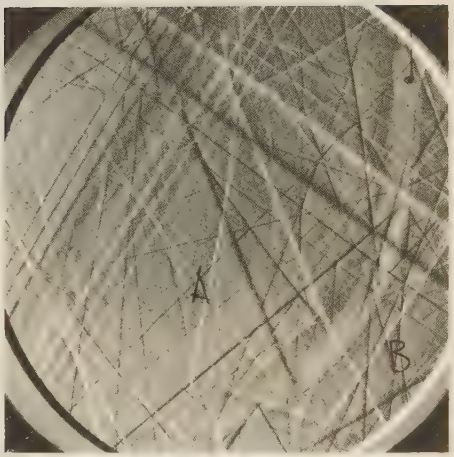


Abb. 5-26b

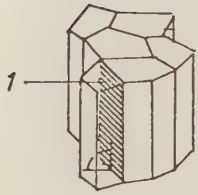


Abb. 5-27

ein Signal erzeugen, welches sich dann mit zunehmender Rasterzeilenzahl zu Linienpaaren entwickelt, deren Linienabstand proportional zum doppelten Braggwinkel ist. Die Orientierung der fraglichen Kristallregion kann aus den Schnittlinienbildern (den sog. Polen) verschiedener Linienpaare ermittelt werden (Abb. 5-24a,b). Falls man genügend Proben bekannter Orientierung besitzt, ist es möglich, durch das Aufnehmen einzelner Pole eine sog. Kikuchikarte über alle Orientierungen herzustellen (Abb. 5-25a,b,c). Umgekehrt erlaubt eine solche Karte die sofortige Identifikation einer unbekannten Kristallorientierung. Befindet sich eine Korngrenze im Bereich der zu untersuchenden Proben, so wird sie als verkrümmte Linie dargestellt. Verbindet man die End- bzw. Schnittpunkte dieser Linie mit einer Geraden, dann gibt diese die Lage der Korngrenze bezüglich der abgebildeten Ebene wieder (Abb. 5-26a,b). Grundsätzlich muß bei der vorliegenden Auswertungmethode sichergestellt sein, daß die Korngrenze geradlinig verläuft und möglichst senkrecht aus der Probenoberfläche austritt (Abb. 5-27). Erreicht wird dies dadurch, daß man ihren Verlauf durch den Gußblock mit Hilfe geeigneter Ausschnitte und präferentieller Ätzmethoden verfolgt.

Im vorliegenden Fall wurde der Gußblock parallel zu seiner Oberfläche in Scheiben geschnitten und eine Korngrenze ausgewählt, deren Verlauf für die Auswertung günstig erschien. Unter Berücksichtigung der Schnittverluste wurde dann der genaue Winkel der Korngrenze bezüglich der Oberfläche bestimmt, wobei sich im vorliegenden Fall eine Verkippung von $1{,}5^{o}$ ergab.

Abb. 5-28a,b zeigt einen Ausschnitt der untersuchten Scheibe mit dem geradlinigen Verlauf der Grenzlinie zwischen Korn A und Korn B. Um eine Kontrollmöglichkeit für die nachfolgend mit der Pseudo-Kikuchi-Methode bestimmten Orientierung zu haben, wurde diese noch mittels einer Ätzmethode vorgetestet, bei der durch bevorzugt orientierungsabhängigen Abtrag (in wäss. KOH) Ätzgruben bestimmter Form entstehen. Es ergab sich durch Vergleich mit bekannten Ätzbildern eine angenäherte (100)- bzw. (112)-Orientierung (Abb. 5-28b), was später bestätigt wurde. Die Kristallprobe selbst muß vor den Untersuchungen plangeschliffen und gut mechanisch oder chemisch poliert werden, da andernfalls eine schlechte Oberflächenbeschaffung die Bildqualität auf Grund von Streuungserscheinungen sehr stark herabsetzt.

Voraussetzung für eine relativ genaue Auswertung ist noch, daß die Probenoberfläche wirklich koplanar zu der des Probenhalters ausgerichtet ist, damit jede Verkippung vermieden wird. Da der untersuchte Probenbereich aus zwei durch eine Korngrenze getrennten Kristallindividuen besteht, muß die Orientierung beider Kristallbereiche bestimmt werden. Im allgemeinen müssen dafür drei Diffraktogramme angefertigt werden: Eines für die Abbildung beider Körner zusammen mit ihrer gemeinsamen Grenze und zwei weitere für jedes einzelne Korn. Danach wird die Orientierung der benachbarten Körner durch Vergleich mit der bereits erstellten Kikuchikarte bestimmt (Abb. 5-25a,b). Diese Karte erhält, bereits indiziert, alle vorkommenden Linienpaare und Polkreuze. Im Idealfall eines nicht verkippt gewachsenen Korns würde der Mittelpunkt des seine Orientierung charakterisierenden Polkreuzes mit dem Mittelpunkt des Diffraktogramms übereinstimmen (Abb. 5-24a,b).

Abb. 5-28 Lichtmikroskopische Aufnahme der ausgewählten Korngrenze AB, a) (12,5 x) chemisch poliert b) (360 x), orientierungsselektiv geätzt, A verkippt (112), B verkippt (100)

Abb. 5-29 Schematische Darstellung eines Kikuchidiffraktogramms, dessen Bildmitte nicht mit der Mitte des niedrigst indizierten Polkreuzes zusammenfällt 1) Mitte Polkreuz, 2) Bildmitte

Abb. 5-30 a) Schematische Darstellung einer Kikuchiaufnahme zur Veranschaulichung der Ermittlung der Ablage der Polmitte von der Bildmitte 1) Polmitte, 2) Bildmitte, 3) ausgewählte Bezugsebenen (zugleich Drehachsenschar), 4) Ablage (bzw. Kippwinkel) der zwei Polkoordinaten von den beiden Bildmittekoordinaten

b) Kikuchiaufnahme von Korn A (Niedrigst indizierter Pol: (112), Kippwinkel: $4{,}0^{o}$ und $4{,}6^{o}$)
c) Kikuchiaufnahme von Korn B (Niedrigst indizierter Pol: (100), Kippwinkel: $4{,}0^{o}$ und $8{,}0^{o}$)

Abb. 5-31 Schematische Darstellung zur Winkelermittlung ohne gleichzeitige Topographieaufnahme. 1) Verbindungslinie der Endpunkte der "Korngrenzlinie",2) Bildmitte, 3) und 4) Winkel zwischen der Verbindungslinie und den Bezugsebenen, 5) Winkel zwischen den jeweiligen Bezugsebenen, 6) Verzerrt und diffus abgebildete Korngrenzlinie, 7) Bezugsebenen

Abb. 5-32 Aufnahme mit gemischten Topographie- und Beugungsmoden zur Bestimmung der Winkel zwischen den Bezugsebenen untereinander und zwischen der Korngrenze und den Bezugsebenen a) Schematische Darstellung 1) Topographie des Korngrenzenverlaufs 2) Bildmittelpunkt 3) und 4) Winkel zwischen Bezugsebenen und Korngrenze 5) Winkel zwischen Bezugsebenen 6),7) und 8) Bezugsebenen,b) Photographie eines gemischten Kikuchidiffraktogramms

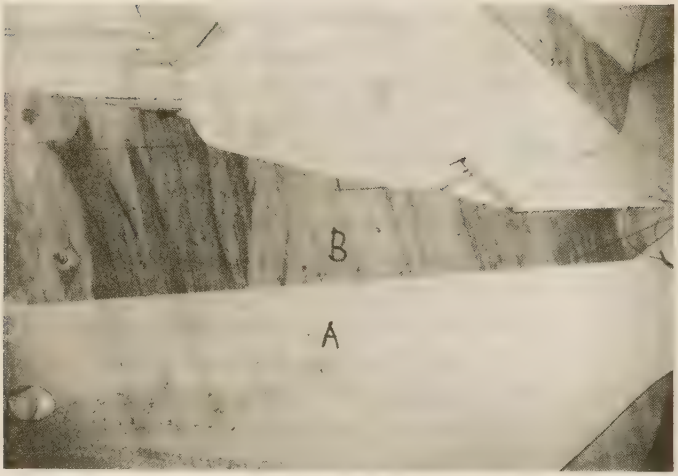


Abb. 5-28a

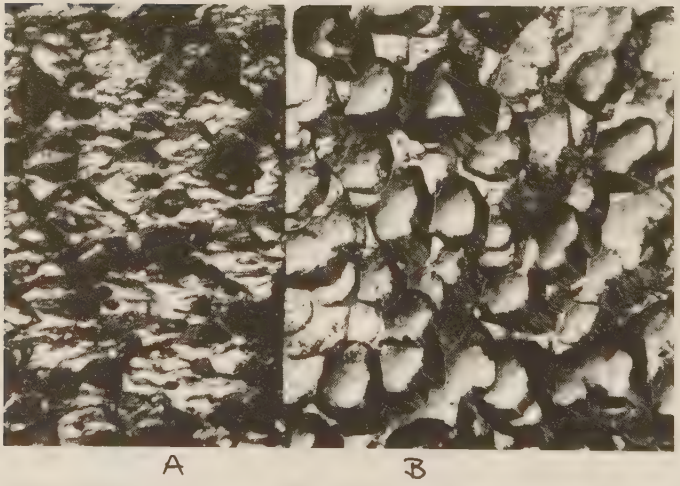


Abb. 5-28b

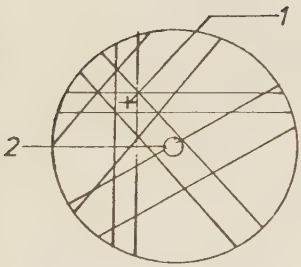


Abb. 5-29

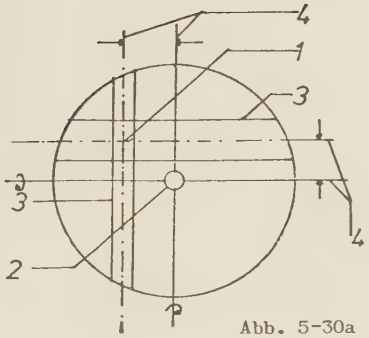


Abb. 5-30a

Abb. 5-30b

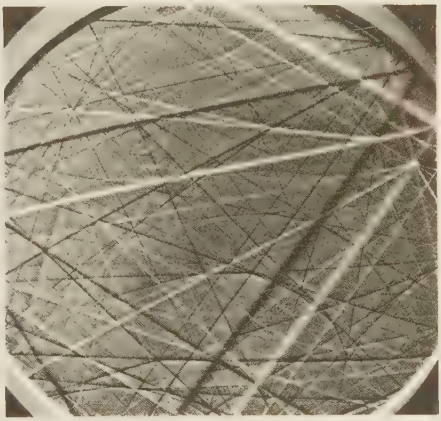


Abb. 5-30c

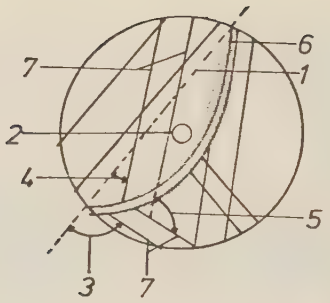


Abb. 5-31

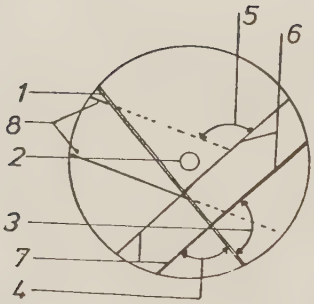


Abb. 5-32a

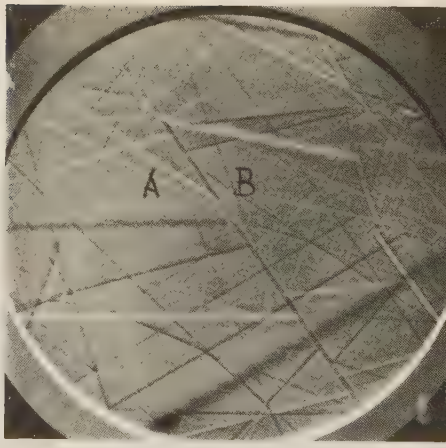


Abb. 5-32b

Bei der Untersuchung realer Proben sind die Kristalle gewöhnlich verkippt. Es treten nicht selten mehrere Polkreuze auf, die in ihren Zentren verschieden weit vom Bildmittelpunkt entfernt sind (Abb. 5-29). Die weitere Vorgehensweise ist dann die, daß man ein dem Bildmittelpunkt möglichst nahe gelegenes Polkreuz auswählt, dessen Indizierung zur Erleichterung des späteren Modellbaus niedrig sein soll. Ist der Pol indiziert, kann seine genaue "Ablage" vom Lot durch zwei Winkel, bzw. vom Mittelpunkt durch zwei Strecken beschrieben werden (Abb. 5-30a). Die untersuchten Kristalle weisen für den Fall A den Pol mit der Indizierung <112> (Abb. 5-30b), für den Fall B den Pol mit der Indizierung <100> auf (Abb. 5-30c).

5.2.2.2 Bestimmung der "Ablage" der ausgewählten Pole

Als Nullpunkt gilt stets das Zentrum der Kikuchiaufnahme, denn dort steht auch der Elektronenstrahl senkrecht auf der Probenoberfläche. Um die Kippwinkel bezüglich des Nullpunkts zu messen, müssen vorher zwei Kippachsen festgelegt werden. Zur Erleichterung des Modellbaus hat es sich als nützlich erwiesen, die Axen so zu wählen, daß sie beim späteren Modell markant in Erscheinung treten oder zumindest leicht auffindbar sind (Abb. 5-30b,c). In den bearbeiteten Fällen wurde als Richtung der beiden Axen jeweils ein Linienpaar einer niedrig indizierten kristallographischen Ebene ausgewählt: im Korn A die Ebenen (110) und (111), im Korn B die Ebenen (110) und (100). Eine weitere Vereinfachung beim Modellbau tritt dadurch auf, daß die jeweiligen Linienpaare senkrecht aufeinander stehen. Parallel zu den ausgewählten Richtungen werden je eine Linie durch den Nullpunkt und je eine Linie durch den Mittelpunkt des Polkreuzes gelegt und der senkrechte Abstand zwischen den parallelen Linien gemessen. Dieser Abstand ist ein Maß für den Winkel, der wiederum aus der Kikuchikarte entnommen werden kann (Abb. 5-30a).

Da die Kikuchikarte aus Einzelbildern zusammengesetzt werden muß, treten zwangsläufig gewisse Ungenauigkeiten auf. Dies gilt auch für die Breite (0,5 mm) der Beugungslinien (entspricht einem Winkelfehler von ca. 0,1 Grad). Zusammen mit den Ungenauigkeiten der Karte dürfte das Fehlerintervall bei ungefähr $\pm 0{,}2^{o}$ liegen. Für Korn A ergeben sich hier nach Ausführung der oben geschilderten Messungen die Kippwinkel $4{,}0^{o} \pm 0{,}2$ [110]/$4{,}6^{o} \pm 0{,}2$ [111], für das Korn B die Winkel $4{,}0^{o} \pm 0{,}2$ [110]/$8{,}0^{o} \pm 0{,}2$ [110].

5.2.2.3 Bestimmung des Winkels zwischen der Korngrenzlinie und einem ausgewählten Linienpaar in jedem der beiden Kristallbereiche

Um die Winkel zwischen der Korngrenzlinie und den oben angeführten ausgewählten kristallographischen Ebenen in beiden angrenzenden Körnern zu bestimmen, muß in jedem Kristallbereich je eines der weiter oben beschriebenen Linienpaare ausgewählt werden, das später im Modell die ausgewählten kristallographischen Ebenen darstellt. Zwischen diesen Linienpaaren und der Korngrenzlinie wird nun der jeweilige Winkel bestimmt (schematische Darstellung Abb. 5-31). Da im untersuchten Beispiel das Linienpaar der (110)-Ebene nahezu ungebrochen durch die Korngrenze läuft (Abb. 5-26) wurde diese Bezugsebene ausgewählt, wobei einmal der Winkel zwischen der Korngrenzlinie und der Referenzebene $85{,}5^{o}$, das andere Mal $94{,}5^{o}$ beträgt. Durch die diffuse und verkrümmte Darstellung der Korngrenzlinie (Abb. 5-26a,b) muß man eine bestimmte Unsicherheit bezüglich der weiter oben bereits beschriebenen und durch Konstruktion ermittelten wahren Lage der Korngrenzen angenommen werden. Ursache dafür ist, daß auf Grund der Linienbreite diese verkrümmt und diffus dargestellte Korngrenzlinie mit dem Bildrand keinen Schnittpunkt sondern eine Schnittlinie bildet. Dadurch ist es

möglich, die gerade Korngrenzlinie in zwei Extremfällen darzustellen. Das Mittel der beiden Extremfälle kann dann als die richtige Lage angesehen werden. Diese Methode kann umgangen werden, wenn in einer speziellen Kikuchiaufnahme sowohl topographische Gegebenheiten (Korngrenzen) als auch Beugungsmuster (Linienpaare) scharf abgebildet werden (Abb. 5-32a,b). Diese Art der Aufnahmen sind also nur zum Zwecke der einfacheren, bzw. genaueren Winkelmessung nützlich, da auf Grund der damit verbundenen Ausschnittsvergrößerung viele Informationen verloren gehen (keine Polabbildung, zu wenige und zu kurze Linienpaare), daß eine sichere Indizierung der abgebildeten Ebenen nicht mehr möglich ist. Man muß vorher anhand einer Aufnahme im reinen Beugungsmodus und an derselben Stelle die Bezugsebenen indizieren, um nachher durch Vergleich die Linien der Aufnahme im gemischten Modus zu interpretieren und den Winkel zwischen den jetzt bekannten Ebenen und der geradlinig abgebildeten Korngrenzlinie zu bestimmen.

Die im vorangegangenen Absatz ausgewählten Linienpaare werden auch dazu benutzt, die relative Orientierung der Körner zueinander zu bestimmen. Dies ist im vorliegenden Falle nur als Kontrolle gedacht, da sich die Bestimmungsstücke nicht geändert haben. Die ungebrochen durch die Korngrenze verlaufende Ebene bildet hier einen Winkel von praktisch 0^{o}. Prinzipiell sind natürlich auch die Winkel zwischen Linienpaaren anderer Orientierung zur Kontrolle heranzuziehen (Abb. 5-32a/5-31). Auch hier ist die Genauigkeit der Messung eingeschränkt, da die Linienpaare oft leicht gekrümmt auftreten. Da man aber den Winkel zwischen den Linienpaaren verschiedener kristallographischen Ebenen kennt, kann man zwei Geraden dieser Winkel bilden lassen und diesen Schnittpunkt mit

dem Schnittpunkt der Beugungslinie zur Deckung bringen. Man findet durch Schwenken um den Schnittpunkt zwei Extremlagen heraus, deren Mittel dann die richtige Lage darstellt. Auf Grund der Linienverbreiterung ist auch hier wieder mit einem Fehler von ca. 0,2 Grad zu rechnen.

5.2.3 Erstellung von Atommodellen auf Basis der diffraktographischen Befunde

Da, wie bereits weiter oben gezeigt, die Kornorientierung immer etwas aus der Senkrechten verkippt ist, muß für jedes Modell eine entsprechend geneigte Rampe gebaut werden, um diese Verkippung nachzubilden. Die Rampen selbst bestehen aus zwei Lagen. Eine Lage bildet den Verkippungswinkel zur Horizontalen um eine Kippachse nach, während die zweite Lage den ergänzenden Kippwinkel nachbildet. Die auf die Horizontalebene projizierten Kippachsen schließen den in 5.2.2 gefundenen Winkel ein (im vorliegenden Falle jeweils 90^{o}). Die entsprechenden Kippwinkel werden durch Versteifungsrippen, die eine entsprechende Steigung aufweisen, realisiert. Die Oberfläche der fertigen Rampen sind derart mit Millimeterpapier beklebt, daß die jeweilige Drehachse parallel zu dessen Koordinatenmuster verläuft (Abb. 5-33).

Nach den in 5.2.2 gefundenen niedrigstindizierten Orientierungen der beiden Kristallbereiche - Korn A (112), Korn B (100) - konnten mit dem MINIT Baukastensystem entsprechende Modelle aufgebaut werden, deren Länge und Höhe möglichst ausgedehnt sein sollte, um den Grenzflächenbereich hier möglichst groß zu gestalten.

An den beiden Modellen werden die in 5.2.2 als Linienpaare abgebildeten und als Drehachsen ausgewählten Schnittlinien folgender kristallographischer Ebenen mit der Probenoberfläche gesucht: Für Korn A (111) und (110), für Korn B (110) und (100). Die Schnittlinien müssen in die gleiche

Abb. 5-33 Aufbau einer Rampe zur Realisierung der Verkippung; 1) und 2) Teilrampen mit den den jeweiligen Kippwinkeln, 5) entsprechenden Neigungen, 3) Millimeterpapier, 4) Drehachsen

Abb. 5-34 Aufbringen des Modells bestimmter Orientierung auf die fertige Rampe
1) Kristallmodell, 2) Bezugsebenen,
3) fertige Rampe, 4) Projektion der Durchstoßlinien der Bezugsebenen

Abb. 5-35 a) Herstellen des richtigen Winkels zwischen Bezugsebenen und Korngrenze 1) Durchstoßlinie der Bezugsebene, 2) Winkel zwischen Korngrenze und Bezugsebene, 3) Korngrenzlinie

b) Ermittlung einer Periodizität des Stufenabstands 1) Bezugsebenen, 2) Winkel Korngrenzlinie/Bezugsebene, 3) Korngrenzlinie,
4) Projektion einer verkippten Gitterebene auf die Zeichenebene, 5) Abstand der beiden Kristallmodelle

Abb. 5-36 Zusammenfügen beider Modellteile
1) Kristallmodelle, 2) Beide Korngrenzlinien sind parallel

Abb. 5-37 Überblick- und Detailaufnahmen der Modelle
a) Minimierung der "dangling bonds"
b) Minimierung der Anzahl an Fünf- und Siebenecken
c) Spannungsreduzierung durch Einbau von Stufenversetzungen
d) Einbau von tri- und pentavalenten Atomen

Rote Modellteile: Übergangsbereich an der Korngrenzlinie
Weiße Modellteile: "Dangling bonds"

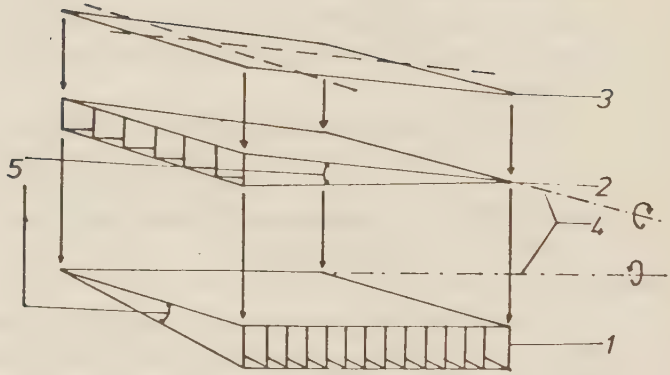


Abb. 5-33

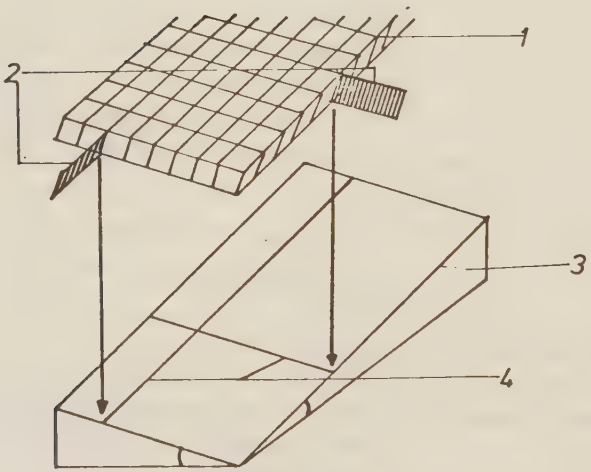


Abb. 5-34

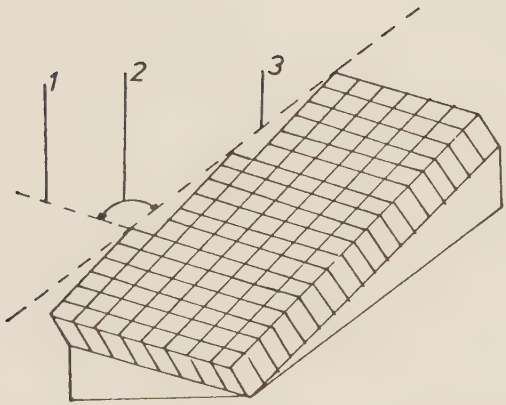


Abb. 5-35a

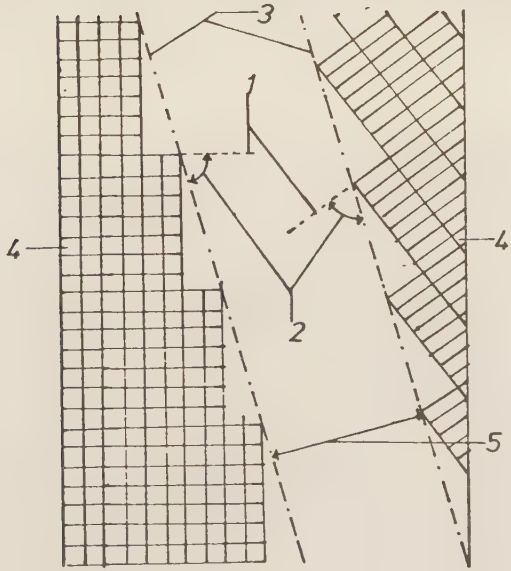


Abb. 5-35b

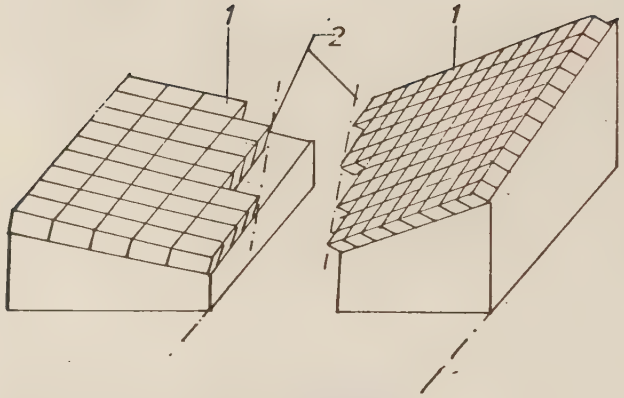


Abb. 5-36

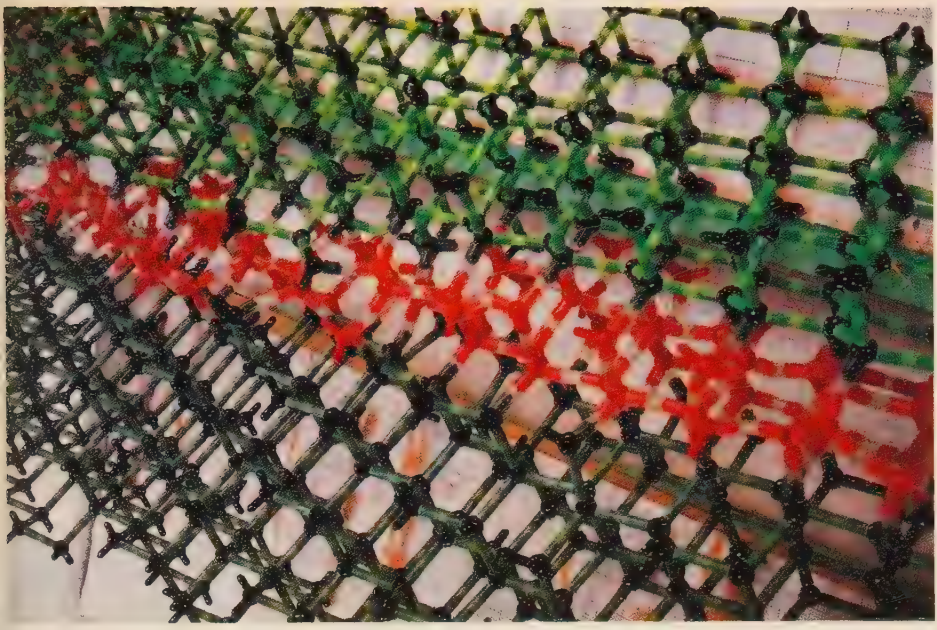
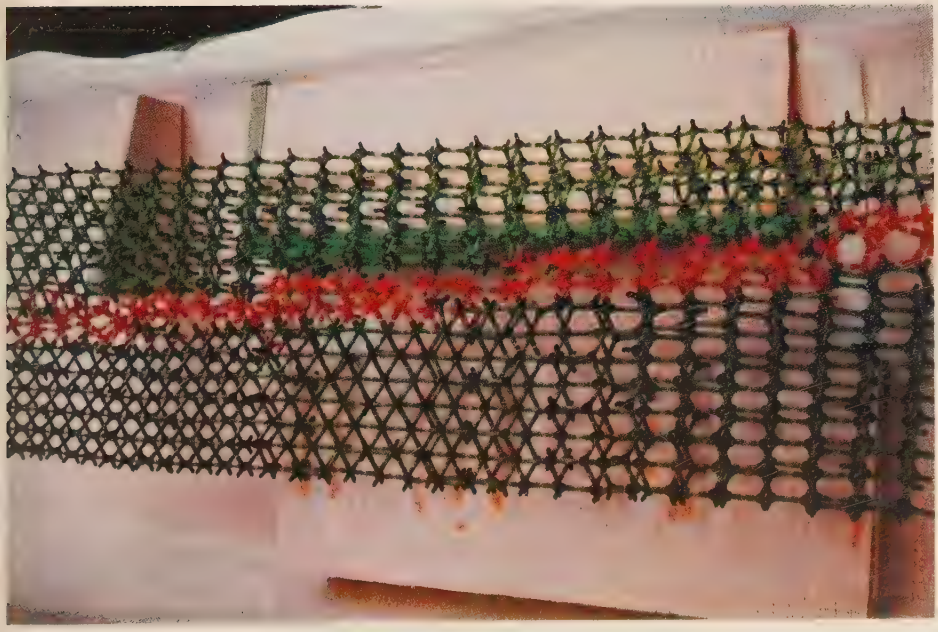


Abb. 5 - 37a



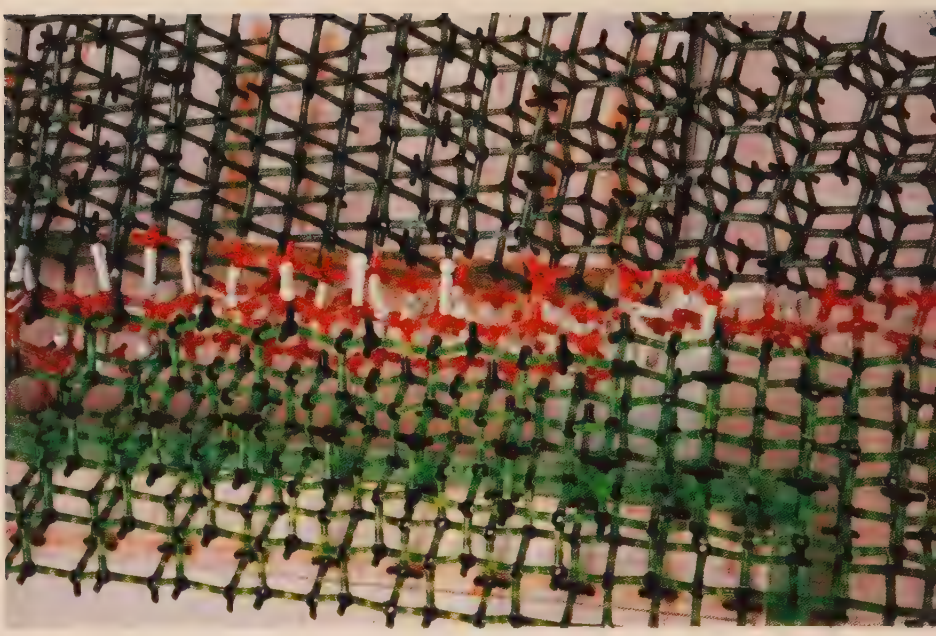


Abb. 5 - 37b

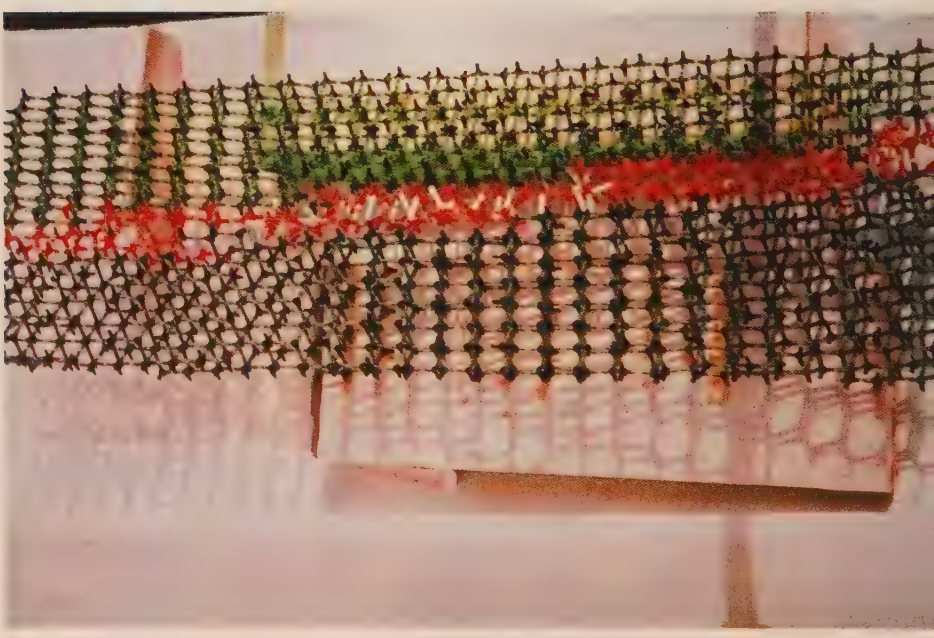


Abb. 5 - 37c

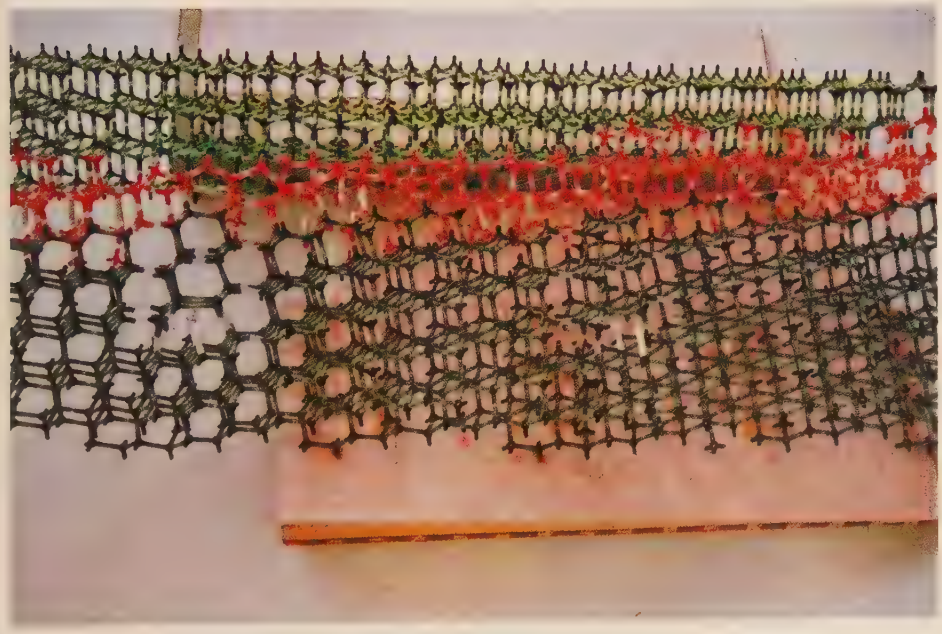
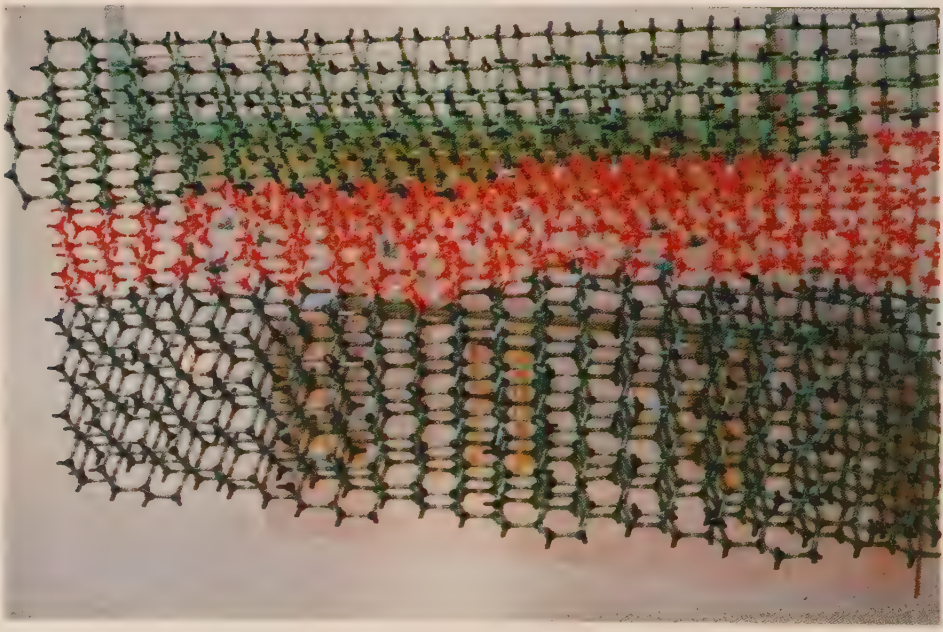


Abb. 5 - 37d



Richtung wie die auf den Rampen gekennzeichneten Drehachsen gebracht werden (Abb. 5-34). Danach werden die Modellteile auf ihre jeweiligen Rampen geklebt.

Das Einstellen des in 5.2.2 zwischen einer ausgewählten Ebene und der Korngrenzlinie im jeweiligen Korn gefundenen Winkels ($85{,}5^{o}$ bzw. $94{,}5^{o}$) wird dadurch bewerkstelligt, daß vorher von jedem entsprechend verkippten Modell die Projektion einer Ebene im kleineren Maßstab aufgezeichnet wird. Durch stufenweises, wenn möglich periodisches Einrücken entlang der gezeichneten Grenzlinie kann nun in der Zeichnung eine gezackte Grenze gebildet werden deren Eckpunkte, durch eine gedachte Linie verbunden, auf der Korngrenzlinie liegen (Abb. 5-35b). Dieses Einrücken wird nun auch das entsprechende Kristallmodell übertragen, und man erhält den gewünschten Winkel zwischen Bezugsebene und Korngrenzlinie (Abb. 5-35a). Schließlich müssen die beiden Kristallmodelle mit der richtigen Orientierung einander angepaßt werden. Dies geschieht dadurch, daß die in 5.2.2 für je ein Korn ausgewählten Bezugsebenen (110)/(110) den entsprechenden Winkel miteinander bilden, oder die gedachten Korngrenzlinien jedes Kristallbereichs zueinander parallel gelegt werden (Abb. 5-36). Danach werden die beiden Kristallbereiche unter Einhaltung der nachfolgend beschriebenen Bedingungen strukturell miteinander verbunden.

5.2.4 Die Übergangszone einer Großwinkelkorngrenze - Grenzzustände und Energieoptimum im Modell

Die ideale Form einer Korngrenze ist eine von mechanischen Spannungen freie, unter vollständiger Vermeidung von ungepaarten Elektronen vollzogene Verbindung zweier Kristallbereiche. Diese ideale Situation trifft man bei den (111)/(111)-Zwillingen an. Hier stoßen zwei (111)-Ebenen ohne Störung des sp^3-Bindungssystems einer 60^{o}-Drehung um die

[111] Achse wieder exakt aufeinander. Dieser Zwilling wird als Zwilling erster Ordnung bezeichnet (Kohn) [5/14]. Bei Zwillingen erster Ordnung kann die Kontaktebene der beiden Individuen I, II mit der Zwillingsebene (wenn auch nicht notwendigerweise) zusammenfallen. Im ersten Fall entsteht dann der bereits beschriebene (111)/(111) Zwilling. Fallen diese beiden Ebenen nicht zusammen, so entstehen "laterale", auch als semikohärent oder inkohärent bezeichnete Zwillingsgrenzen. Diese zeigen im Vergleich zu den kohärenten Zwillingsebenen meistens stärker deformierte Bindungen. Zwillinge zweiter Ordnung entstehen durch die nichtparallele Weiterverzwillingung eines der beiden Kristallindividuen (z.B. II erzeugt einen Zwilling III). Die daraus resultierende Zwillingsgrenze zwischen Individuum I und Individuum III ergibt einen Zwilling zweiter Ordnung. Wird diese Weiterverzwillingung fortgesetzt, so entstehen letztlich Zwillinge höherer Ordnung, wobei allerdings gesagt werden muß, daß schon ab der Zwillingsbildung vierter Ordnung die betreffenden Individuen keine gemeinsamen Gitterpunkte mehr aufweisen können. Es existieren jedoch eine Reihe konkreter Zwischentypen bis hin zu den Korngrenzen willkürlicher Art, bei denen wiederum zwischen symmetrischen und unsymmetrischen unterschieden wird. Bei den symmetrischen Korngrenzen muß die jeweilige Kippachse parallel zur (100)-bzw. zur (110)-Ebene verlaufen. Diese beiden Ebenen werden auch als makroskopische Symmetrieebenen bezeichnet. Nach Hornstra [5/14] sind symmetrische Korngrenzen und Zwillinge sehr ähnlich, weil die Zwillingsebene eine Spiegelebene bzw. Symmetrieebene darstellt, was auch für die Korngrenzenebene entsprechenden Typs gilt.

In jedem Falle hängt die Anzahl der ungepaarten Elektronen letztlich vom Winkel zwischen den zwei Kristallbereichen und deren Orientierung ab.

In den vorliegenden Modellen einer relativ energiearmen Korngrenze werden vier verschiedene Grenzformen der Verknüpfung beider Kristallbereiche vorgestellt:

1) Geringstmögliche Zahl unbetätigter Bindungen bei Zulassung von Fünf- und Siebenringen zur Herabsetzung mechanischer Spannungen

2) Maximalisierung unbetätigter Bindungen bei geringstmöglicher Benützung von Fünf- und Siebenringstrukturen

3) Variante von 1), bei der die mechanischen Verspannungen durch das (periodische) Auftreten von Stufenversetzungen aufgefangen werden

Die mechanischen Verspannungen werden durch gleichzeitiges Zulassen von Fünf- und Siebenringen, aber auch von Si^{+}- und Si^{-}-Ionen (3- und 5-bindig) abgebaut.

In allen Fällen ist eine leichte Deformation der Bindungslängen und -winkel zugelassen. Für den Fall 1) ist die Lage in der gespannten Kontaktzone durch Abb. 37a als eine ziemlich willkürliche Abfolge von 5-, 6- und 7-Ringen dargestellt, um eine gute Verbindung der beiden Kristallbereiche herzustellen. Ein paar wenige unbetätigte Bindungen werden noch benötigt, um die Verspannung gering zu halten. Es ergeben sich auch gewisse Periodizitäten bezüglich der Kombination von 5- und 7-Ringen sowohl im Vertikalen als auch im horizontalen Verlauf der Korngrenze. Die meisten Bindungen sind deformiert (Abb. 5-37a). Abb. 5-37b zeigt den Zustand der Korngrenze für den Fall 2), wobei eine Tendenz zur Akkumulation von unbetätigten Bindungen in bestimmten Bereichen der Korngrenze sichtbar wird. Auch hier können ähnliche Periodizitäten wie im Fall 1) entdeckt werden.

Die in Abb. 5-37c gezeigte Lösung (Fall 3) der Spannungsreduzierung beruht darauf, daß in diesem Fall die in Richtung des Korngrenzenverlaufs unterschiedliche Periodizität der Gitter abgemildert wird, wodurch eine bessere Anpassung erreicht wird. Auch hier treten innerhalb der Korngrenze "dangling bonds", wenn auch in geringer Zahl, neben den Stufenversetzungen auf.
Die letzte Modellvariante (Abb. 5-37d (Fall 4) zeigt, daß durch die Einführung von tri- und pentavalentem Si^- resp. Si^+ Ionen unbetätigte Bindungen vollständig vermieden werden können. Unter Zuhilfenahme von 5- und 7-Ringen lassen sich auch die Gitterverspannungen reduzieren. Wie man aus der Abb. 5-37d erkennen kann, treten hauptsächlich trivalente Si^+ Ionen gehäuft und relativ periodisch auf.

Es sollte festgehalten werden, daß die Fälle 1) und 2) im Realkristall sicherlich nicht existent sind, zumindest nicht über nennenswerte Bereiche einer Korngrenze hinweg. Die Modellfälle 3) und 4) stellen schon eher den realen Fall eines Übergangs zwischen den innerhalb einer Korngrenze gemischt auftretenden Strukturelementen zur Reduzierung der Gitterspannung dar. Diese vereinfachten Annahmen mußten einfach deshalb eingeführt werden, da bis jetzt kaum Untersuchungen bekanntgeworden sind, die sich mit der realen Struktur von Korngrenzen beschäftigen (Breite des gestörten Bereichs, bevorzugte Lage von Fremdatomen etc.). Die Wirklichkeit wird wohl die sein, daß - in Abhängigkeit von Herstellungs- und Nachbehandlungsbedingungen alle Arten von Deformationselementen statistisch verstreut auftreten oder, daß sie, sortenweise gehäuft und sequentiell den Abbau der Spannungen fördern. Natürlich tragen auch weitere Faktoren, wie Einbau von Fremdatomen oder Präzipitatbildung wesentlich zur Beeinflussung der Gitterenergie an den Korngrenzen bei.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf zwei Schwerpunkte: a) Die Ermittlung und Charakterisierung von Zwischengitterplätzen in Kristallsystemen von 1:1-Verbindungen, die sich durch Kombination dichtestgepackter Gitter konstruieren lassen (A4, B1, B3, B4). b) Modellmäßiger Nachvollzug einer über Pseudo-Kikuchi-Diffraktometrie charakterisierten inkohärenten (geradlinigen) Zwillingsebene - präpariert aus einem Silicium-Gußblock polykristalliner Natur.

Es wurde im Verlauf der kristallographischen Untersuchungen klargestellt, daß in allen besprochenen Kristallsystemen keine einfache tetraedrische oder oktaedrische Gitterlücke existiert, wie man sie in den dichtestgepackten Metallgittern oder in (Misch-) Chalkogeniden auf der Basis eines kubisch-flächenzentrierten Teilgitters diskutieren darf. Vielmehr hat man es stets mit der Kombination zweier gleich- oder verschiedenartiger Gitterlücken zu tun. Ihre Verteilung, Eigenart und geometrische Abmessung wurde zunächst für ein Modell starrer Kugeln bei Radiengleichheit im Falle binärer Verbindungen ermittelt. Diese Untersuchungen wurden dann unter Veränderung des Radienverhältnisses jeweils bis zur Kationen- bzw. Anionenberührung erweitert. Die hier aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten wurden für alle Gittertypen graphisch gegenübergestellt. Als eines der interessantesten Ergebnisse kann der Befund gelten, daß im Zinkblende-Typ der maximale Zwischengitterradius wesentlich über dem mittleren Radius der Gitteratome liegt und dort auch eine Umgruppierung von Zahl und Typ nächster Nachbarn auslöst.

Grundsätzlich läßt sich denken, daß die vielfach studierte Phasenumwandlung B3/B1 mit der Intensität der Bildung von Frenkel-Defekten in Verbindung gebracht werden kann. Beim Versuch, die nunmehrige Kenntnis über die Natur der Zwischengitterplätze hier nutzbringend anzuwenden, stieß man im Speziellen auf die Bedeutung der Effektivradien bzw. -ladungen der diversen Gitteratome. Ihre bestmögliche Ermittlung war von vielen Diskussionen begleitet. Die Nutzanwendung im Sinne eines besseren Verständnisses der Stabilität bzw. des Auftretens der Wurtzitphase hat zumindest zu einer Aufgliederung in verschiedene stoffliche Kategorien dieses Strukturtyps geführt. Zum Verständnis detaillierter Verhältnisse mußte der jeweils vorhandenen Polarität oft dieselbe Bedeutung beigemessen werden, die wir ursprünglich noch stärker in den sterischen Verhältnissen gesehen hatten.

In Bezug auf die Korngrenzenstudien wurde zunächst Wert auf die Probenauswahl und ihre entsprechende Präparierung gelegt, da der senkrechte Austritt einer (geradlinigen) Zwillingsebene höherer Ordnung Grundbedingung für eine erfolgreiche Anwendung der Pseudo-Kikuchi-Diffraktometrie ist. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde klar, daß die beschränkte Genauigkeit der Orientierungs- bzw. Winkelbestimmung hier natürlich einer exakten Beschreibung der Orientierung der Zwillingsebene Grenzen gesetzt sind. Dies ist im Zusammenhang zu sehen mit der Unsicherheit in der Festlegung verschiedener Voraussetzungen beim modellmäßigen Aufbau der gestörten Zone, wie z.B. die zulässige bzw. tatsächliche Ausdehnung einer solchen.

Die Betrachtungen über das mögliche Zusammenwirken der wichtigsten null- bis eindimensionalen Gitterdefekte werden hier erstmalig vorgestellt. Die hier gezeigten Modellvorstellungen unter bestimmten Prämissen sind neuartig, zumal die vertiefte Bearbeitung elementarer intrinsiver Defekte erst vor kurzem wieder stattgefunden hat. Eine Studie der vorliegenden Art hat jedenfalls gezeigt, daß man sich zusätzlich der Mittel der verfeinerten Diagnostik, wie sie heute zur Verfügung stehen, bedienen muß, um zu konkreteren Aussagen zu gelangen.

ANHANG

I. Allgemeines Literaturverzeichnis

Zu Abschnitt 3:

[3/1] A.R. Verma and P. Krishna, "Polymorphism and Polytypism in Crystals", Wiley and Sons, New York, 1966, p. 70

[3/2] W. Ludwig, "Festkörperphysik 1", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1970

[3/3] W. Theis, Telefunkenzeitung 39, 315 (1966)

[3/4] Greenwood,"Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen", Verlag Chemie, 1973

[3/5] H. Krebs, "Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie", Enke-Verlag, Stuttgart, 1968

Zu Abschnitt 4:

[4/1] E. Sirtl in "Semiconductor Silicon 1977", H. Huff, E. Sirtl (Eds.), The Electrochemical Soc. Inc., Princeton 1977, Seite 4 ff.

[4/2] S.G. Louie, J.R. Chelikowsky, M.C. Cohen, Phys.Rev. B 13, 1654 (1975)

[4/3] G.M. De'Munari, L. Gabba, F. Giusiano, G. Mambriani, Phys.stat.sol.34, 95 (1976)

[4/4] A. Seeger, K.P. Chik, phys.stat.sol. 29, 455 (1968)

[4/5] J. Hornstra, J.Phys.Chem.Solids, 5, 129 (1958)

[4/6] H.F. Mataré, "Defect Electronics in Semiconductors", John Wiley and Sons, New York, 1971, S. 72, 157 ff.

[4/7] W.T. Read jr., "Dislocations in Crystals", McGraw-Hill, New York, 1953

[4/8] P.C. Frank, Phil. Mag. 42, 1014 (1961)

[4/9] J. Bardeen, C. Herring, "Imperfections in Nearly Perfect Crystals", John Wiley and Sons, New York, 1962, S. 277

[4/10] E. Sirtl, O. Spindler, "Classification of Crystal Defects in Diamond-Type Material", Part I (Intrinsic Defects), Final Report (1979), CEC Contract Nr. 652-78-10 ESD

[4/11] C.B. Slawson, Am. Mineral. 35, 193 (1950)

[4/12] J.A. Kohn, Am. Mineral. 43, 263 (1958)

[4/13] J. Hornstra, Physica 25, 409 (1959)

[4/14] G.D. Watkins, "Radiation Damage in Semiconductors", Plenum Press, N.Y. 1968

x)

Zu Abschnitt 5:

[5/1] E. Mooser, W.B. Pearson, Acta Cryst. 12, 1015 (1959)

[5/2] E. Parthé, "Crystal Chemistry of tetrahedral Structures", Gordon & Breach, New York, 1964

[5/3] H. Kimmel, Z. Naturforschung, Bd. 20a, 3 (1965)

[5/4] J.P. Suchet, J. Electrochem.Soc., 124, 31C (1977)

[5/5] H.J. Hrostowski, C.S. Fuller, J.Phys.Chem.Solids, 4, 155 (1958)

[5/6] K. Stanley, Dickinson jr., "Ionic Covalevit, and Metallic Radii of the chemical Elements", Air Force Cambridge Research Laboratories, AFCRL-70-0727, Dez. 1970

[5/7] F.B. Dorain, "Symmetrie und anorg. Strukturchemie", Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1972

[5/8] A. Zunger, "Phys. Rev. B, 22, 5839 (1980)

---

x)

[4/15] R.K. Watts, "Point Defects in Crystals", John Wiley & Sons, N.Y. 1977

[4/16] A.C. Damask, G.J. Dienes, "Point Defect in Metals", Gordon and Breach, New York, 1963

[5/9] H. Krebs, "Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1968

[5/10] N.N. Greenwood, "Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen", Verlag Chemie 1973

[5/11] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1973)

[5/12] B. Authier, Adv. in Solid State Phys. XVIII, 1 (1978)

[5/13] D. Helmreich, Proc. Symp. "Novel Crystallization Techniques", Eds. W. O'Mara, K.V. Ravi, The Electrochemical Society Inc., Princeton, N.J., 1980

[5/14] J. Hornstra, Physica 25, 409 (1959)

[5/15] J.A. Kohn, Am. Mineral. 43, 263 (1958)

[5/16] H.F. Mataré, "Defect Electronics in Semiconductors", John Wiley and Sons, New York, 1971, S. 72,157 ff.

[5/17] W.C. Ellis , P.G. Treuting, J. Metals 3, 53 (1951)

[5/18] L. Reimer, G. Pfefferkorn, "Rasterelektronenmikroskopie" Springerverlag, Berlin, 1977

[5/19] S. Kikuchi, Jap. J. Physics 5, 83 (1928)

[5/20] G. Pirug, "Electron Channelling Pattern im Rasterelektronenmikroskop", Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1974

[5/21] E. Parthe', "Crystal Chemistry of tetrahedral Struktures", Gordon & Breach, New York, 1964

[5/22] A.R. Verma, P. Krishna, "Polymorphism in Crystals", Wiley and Sons, New York, 1966

II. Verzeichnis der verwendeten Symbole

$\bar{n}$	Mittlere Hauptquantenzahl
χ	Elektronegativität eines Elements nach Pauling (s. IV a)
$\Delta\chi$	Differenz der Elektronegativitäten bei Bindungspartnern in 1:1 Verbindungen
q_s	Effektive Atomladung
r_A, r_B (t)	Tetraedrisch-kovalente Radien
r_A/r_B (t)	Radienverhältnis der tetraedrisch-kovalenten Radien
r_A, r_B (i)	Ionenradien
r_A/r_B (i)	Ionenradienverhältnis
c,a	Axenlängen im Wurtzitgitter
c/a	Verhältnis der Kristallaxen
r_A, r_B(S)	Ionenradien, aus den Suchet'schen q_s-Werten bestimmt
$r_A + r_B$(l)	Abstand Ion A - Ion B aus der Literatur (j)
$r_A + r_B$(S)	Abstand Ion A - Ion B durch r_A, r_B aus q_s
r_A/r_B (S)	Radienverhältnis aus r_A und r_B(S)
EA_A, EA_B	Elektronenaffinitäten der Atome A, B(i)
IP_A, IP_B	1. Ionisierungspotential der Atome A, B(h)
T_s	Schmelzpunkt der Verbindungen (h)
$r_A + r_B$(i)	Radiensumme von Ion A und Ion B(b)
$r_A + r_B$(t)	Tetraederradiensumme von A und B(b)

III. Tabellarische Zusammenstellung wichtiger Atom- und Strukturparameter

AB	$r_A(S)$ / $r_B(S)$	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		$r_A/r_B(S)$	EA_A / EA_B	IP_A / IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
LiF	0.89 1.16	2.05	2.04[k]		0.77	0.54 3.63	5.392 17.422	845	1.96	1.87	1
LiCl	0.97 1.48	2.45	2.57[k]		0.66	0.54 3.78	5.392 12.967	605	2.41	2.22	2
LiBr	1.24 1.31	2.55	2.75[k]		0.95	0.54 3.54	5.392 11.814	550	2.55	2.34	3
LiI			3.03[k]			0.54 3.24	5.392 10.451	449	2.76	2.51	4
NaF	1.11 1.18	2.29	2.31[k]		0.94	0.74 3.63	5.139 17.422	993	2.31	2.21	5
NaCl	1.16 1.54	2.70	2.81[k]		0.75	0.74 3.78	5.139 12.967	801	2.76	2.51	6
NaBr	1.35 1.46	2.81	2.98[k]		0.93	0.74 3.54	5.139 11.814	747	2.90	2.68	7
NaI	1.54 1.52	3.06	3.23[k]		1.01	0.74 3.24	5.139 10.451	661	3.11	2.85	8

AB	$\bar{n}$	χ_A / χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ / r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ / r_B	$r_A/r_B(i)$	c / a	c/a	Gitter - typ
LiF	2	1.0 4.0	3.0	0.78	1.23 g 0.64	1.92	0.60 1.36	0.44			B1
LiCl	2.5	1.0 3.0	2.0	0.63	1.23 g 0.99	1.24	0.60 1.81	0.33			B1
LiBr	3	1.0 2.8	1.8	0.27	1.23 g 1.11	1.11	0.60 1.95	0.31			B1
LiI	3.5	1.0 2.5	1.5		1.23 g 1.28	0.96	0.60 2.16	0.28			B1
NaF	2.5	0.9 4.0	3.1	0.79	1.57 g 0.64	2.45	0.95 1.36	0.70			B1
NaCl	3	0.9 3.0	2.1	0.71	1.57 g 0.99	1.59	0.95 1.81	0.53			B1
NaBr	3.5	0.9 2.8	1.9	0.49	1.57 g 1.11	1.41	0.95 1.95	0.49			B1
NaI	4	0.9 2.5	1.6	0.27	1.57 g 1.28	1.23	0.95 2.16	0.44			B1

AB	r_A/r_B(S)	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		r_A/r_B(S)	EA_A/EA_B	IP_A/IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
KF	1.5o 1.14	2.64	2.66 k		1.32		4.341 17.422	858	2.69	2.66	9
KCl	1.52 1.56	3.o8	3.14 k		o.97		4.341 12.967	77o	3.14	3.o1	1o
KBr	1.64 1.52	3.16	3.29 k		1.o8		4.341 11.814	734	3.28	3.13	11
KI	1.78 1.65	3.43	3.53 k		1.o8		4.341 1o.451	681	3.49	3.3o	12
RbF			2.82 k				4.177 17.422	795	2.84	2.8o	13
RbCl			3.29 k				4 177 12.967	719	3.29	3.15	14
RbBr			3.43 k				4.177 11.814	693	3.43	3.27	15
RbI			3.66 k				4.177 1o.451	647	3.64	3.44	16

AB	$\bar{n}$	χ_A χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ r_B	$r_A/r_B(i)$	c a	c/a	Gitter - typ
KF	3	0.8 4.0	3.2	0.75	2.02 g 0.64	3.16	1.33 1.36	0.98			B1
KCl	3.5	0.8 3.0	2.2	0.72	2.02 g 0.99	2.04	1.33 1.81	0.80			B1
KBr	4	0.8 2.8	2.0	0.57	2.02 g 1.11	1.82	1.33 1.95	0.68			B1
KI	4.5	0.8 2.5	1.7	0.41	2,02 g 1.28	1.58	1.33 2.16	0.62			B1
RbF	3.5	0.8 4.0	3.3		2.16 g 0.64	3.38	1.48 1.36	1.09			B1
RbCl	4	0.8 3.0	2.3		2.16 g 0.99	2.18	1.48 1.81	0.82			B2
RbBr	4.5	0.8 2.8	2.1		2.16 g 1.11	1.95	1.48 1.95	0.76			B2
RbI	5	0.8 2.5	1.8		2.16 g 1.28	1.69	1.48 2.16	0.69			B2

AB	r_A/r_B(S)	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		r_A/r_B(S)	EA_A EA_B	IP_A IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
CsF			3.00[k]				3.894 17.422		3.05	2.99	17
CsCl			3.56[k]				3.894 12.967	645	3.50	3.34	18
CsBr			3.71[k]				3.894 11.814	636	3.64	3.46	19
CsI			3.66[k]				3.894 10.451	626	3.85	3.63	20
C			1.54			1.7	11.260	3550			21
Si			2.34			1.8	8.151	1410			22
Ge			2.44			1.2	7.899	937			23
Sn			2.80			1.2	7.344	232			24

AB	$\bar{n}$	χ_A χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ r_B	$r_A/r_B(i)$	c a	c/a	Gibbs-type
CsF	4	0.7 4.0	3.3		2.35[g] 0.64	3.67	1.69 1.36	1.24			B1
CsCl	4.5	0.7 3.0	2.3		2.35[g] 0.99	2.37	1.69 1.81	0.93			B2
CsBr	5	0.7 2.8	2.1		2.35[g] 1.11	2.12	1.69 1.95	0.87			B2
CsI	5.5	0.7 2.5	1.8		2.35[g] 1.28	1.84	1.69 2.16	0.78			B2
C	2	2.5	0		0.77	1					A4, A9
Si	3	1.8	0		1.17	1					A4
Ge	4	1.8	0		1.22	1					A4
Sn	5	1.8	0		1.40	1					A4, A5

AB	r_A/r_B (S)	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		r_A/r_B (S)	EA_A / EA_B	IP_A / IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
CuF	1.4 o.99	2.39	1.845[k]		1.414	o.9 3.63	7.726 17.422	9o8	2.32	1.99	25
CuCl	1.o5 1.35	2.4o	2.34		o.78	o.9 3.78	7.726 12.967	43o	2.77	2.34	26
CuBr	1.14 1.34	2.48	2.46		o.85	o.9 3.54	7.726 11.814	492	2.91	2.46	27
CuI	1.24 1.33	2.57	2.62		o.93	o.9 3.24	7.726 1o.451	6o5	3.12	2.63	28
AgF			2.46[k]			1.o 3.63	7.576 17.422	435	2.62	2.16	29
AgCl			2.78[k]			1.o 3.78	7.576 12.967	455	3.o7	2.51	3o
AgBr			2.89[k]			1.o 3.54	7.576 11.814	432	3.21	2.63	31
AgI	1.42 1.44	2.86	2.81		o.99	1.o 3.24	7.576 1o.451	588	3.42	2.8o	32

AB	$\bar{n}$	χ_A / χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ / r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ / r_B	$r_A/r_B(i)$	c / a	c/a	Gitter typ
CuF	3	1.9 4.0	2.1	0.64	1.35 0.64	2.11	0.96 1.36	0.70			B3
CuCl	3.5	1.9 3.0	1.1	0.59	1.35 0.99	1.36	0.96 1.81	0.53	6.42 3.91	1.642	B3,B4
CuBr	4	1.9 2.8	0.9	0.38	1.35 1.11	1.22	0.96 1.95	0.49	6.66 4.06	1.640	B3,B4
CuI	4.5	1.9 2.5	0.6	0.18	1.35 1.28	1.06	0.96 2.16	0.44	7.09 4.31	1.645	B3,B4
AgF	3.5	1.9 4.0	2.1		1.52 0.64	2.38	1.26 1.36	0.93			B1
AgCl	4	1.9 3.0	1.1		1.52 0.99	1.54	1.26 1.81	0.70			B1
AgBr	4.5	1.9 2.8	0.9		1.52 1.11	1.37	1.26 1.95	0.65			B1
AgI	5	1.9 2.5	0.6	0.24	1.52 1.28	1.19	1.26 2.16	0.58	7.49 4.58	1.64	B1,B3,B4

AB	r_A/r_B (S)	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		r_A/r_B (S)	EA_A / EA_B	IP_A / IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
BeO	0.535 0.990	1.525	1.645[k]		0.540	-0.6 2.2	9.322 13.618	2530	1.71	1.72	33
BeS	0.86 1.21	1.97	2.10		0.628	-0.6 2.4	9.322 10.360		2.15	2.10	34
BeSe			2.20			-0.6 2.0	9.322 9.752		2.29	2.20	35
BeTe			2.40			-0.6 2.1	9.322 9.009		2.52	2.38	36
MgO	0.85 1.15	2.00	2.10		0.719	-0.3 2.2	7.646 13.618	2852	2.05	2.06	37
MgS	0.9 1.5	2.36	2.59		0.628	-0.3 2.4	7.646 10.360	>2000	2.49	2.44	38
MgSe	1.1 1.5	2.4	2.52		0.8	-0.3 2.0	7.646 9.752		2.63	2.54	39
MgTe	1.4 1.7	2.75	2.76		1.1/0.91	-0.3 2.1	7.646 9.009		2.80	2.72	40

AB	$\bar{n}$	χ_A χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ r_B	$r_A/r_B(i)$	c a	c/a	Gitter typ
BeO	2	1.5 3.5	2.0	1.20	1.06 0.66	1.61	0.31 1.40	0.22	4.37 2.69	1.625	B4
BeS	2.5	1.5 2.5	1.0	0.59	1.06 1.04	1.03	0.31 1.84	0.17			B3
BeSe	3	1.5 2.4	0.9	-0.77	1.06 1.14	0.94	0.31 1.98	0.16			B3
BeTe	3.5	1.5 2.1	0.6	-2.15	1.06 1.32	0.80	0.31 2.21	0.14			B3
MgO	2.5	1.2 3.5	2.3	1.45	1.40 0.66	2.12	0.65 1.40	0.46			B1
MgS	3	1.2 2.5	1.3	1.22	1.40 1.04	1.35	0.65 1.84	0.35			B1
MgSe	3.5	1.2 2.4	1.2	0.57	1.40 1.14	1.23	0.65 1.98	0.33			B1
MgTe	4	1.2 2.1	0.9	-0.08	1.40 1.32	1.06	0.65 2.21	0.29	7.13 4.52	1.615	B4

AB	r_A/r_B (S)	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		r_A/r_B (S)	EA_A / EA_B	IP_A / IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
HgO						0.8 2.2	10.437 13.618	500	2.50	2.14	41
HgS	1.32 1.22	2.54	2.53 k		1.082	0.8 2.4	10.437 10.360	583	2.94	2.52	42
HgSe	1.42 1.22	2.64	2.63 k		1.164	0.8 2.0	10.437 9.752		3.08	2.62	43
HgTe	1.49 1.32	2.81	2.78 k		1.129	0.8 2.1	10.473 9.009		3.31	2.80	44
CaO			2.40				6.113 13.618	2614	2.39	2.40	45
CaS			2.85				6.113 10.360		2.83	2.78	46
CaSe			2.95				6.113 9.752		2.97	2.88	47
CaTe			3.17 k				6.113 9.009		3.30	3.06	48

AB	$\bar{n}$	χ_A / χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A^{(k)}$ / r_B	$r_A^{(b)}$ / r_B	$r_A^{(i)}$ / r_B	$r_A^{(i)}$ / r_B	C / C	C / a	Literatur
MgO	4	1.9 3.5	1.6		1.48 0.66	2.24	1.30 1.40	0.79			30
MgS	4.5	1.9 2.5	0.6	0.61	1.48 1.04	1.42	1.30 1.84	0.90			30
MgSe	5	1.9 2.4	0.5	0.29	1.48 1.14	1.30	1.30 1.98	0.56			30
MgTe	5.5	1.9 2.1	0.2	0.00	1.48 1.32	1.12	1.30 2.21	0.50			30
CaO_2)	3	1 3.5	2.5		1.74 0.66	2.64	0.99 1.40	0.71			31
CaS	3.5	1 2.5	1.5		1.74 1.04	1.67	0.99 1.84	0.54			31
CaSe	4	1 2.4	1.4		1.74 1.14	1.53	0.99 1.98	0.50			31
CaTe	4.5	1 2.1	1.1		1.74 1.32	1.32	0.99 2.21	0.45			31

AB	$r_A/r_B(S)$	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		$r_A/r_B(S)$	EA_A EA_B	IP_A IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
SrO			2.57[k]				5.695 13.618	2430	2.53	2.57	49
SrS			3.00[k]				5.695 10.360	>2000	2.97	2.95	50
SrSe			3.12[k]				5.695 9.752		3.11	3.05	51
SrTe			3.24[k]				5.695 9.009		3.34	3.23	52
BaO			2.76[k]				5.212 13.618	1918	2.75	2.64	53
BaS			3.20[k]				5.212 10.360	1200	3.19	3.02	54
BaSe			3.30[k]				5.212 9.752		3.33	3.12	55
BaTe			3.50[k]				5.212 9.009		3.56	3.40	56

AB	$\bar{n}$	χ_A / χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ / r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ / r_B	$r_A/r_B(i)$	c / a	c/a	Gitter typ
SrO	3.5	1 3.5	2.5		1.91 g o.66	2.89	1.13 1.4o	o.81			B1
SrS	4	1 2.5	1.5		1.91 g 1.o4	1.84	1.13 1.84	o.61			B1
SrSe	4.5	1 2.4	1.4		1.91 g 1.14	1.68	1.13 1.98	o.57			B1
SrTe	5	1 2.1	1.1		1.91 g 1.32	1.45	1.13 2.21	o.51			B1
BaO	4	o.9 3.5	2.6		1.98 g o.66	3.oo	1.35 1.4o	o.96			B1
BaS	4.5	o.9 2.5	1.6		1.98 g 1.o4	1.9o	1.35 1.84	o.73			B1
BaSe	5	o.9 2.4	1.5		1.98 g 1.14	1.74	1.35 1.98	o.68			B1
BaTe	5.5	o.9 2.1	1.2		1.98 g 1.32	1.5o	1.35 2.21	o.61			B1

AB	r_A/r_B (S)	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		r_A/r_B (S)	EA_A / EA_B	IP_A / IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
ZnO	o.9o o.98	1.88	1.95		0.92	-1.2 2.2	9.394 13.618	1975	2.14	1.97	57
ZnS	o.94 1.36	2.3o	2.35		o.69	-1.2 2.4	9.394 1o.36o	17oo	2.58	2.35	58
ZnSe	1.1o 1.29	2.39	2.45		o.85	-1.2 2.o	9.394 9.752	> 11oo	2.72	2.45	59
ZnTe	1.32 1.32	2.64	2.64		1.oo	-1.2 2.1	9.394 9.oo9	1239	2.95	2.63	6o
CdO	1.19 o.92	2.11	2.35[k]		1.29	-1.1 2.2	8.993 13.618	> 5oo	2.37	2.14	61
CdS	1.19 1.34	2.53	2.52		o.89	-1.1 2.4	8.993 1o.36o	175o	2.81	2.58	62
CdSe	1.3o 1.3o	2.6o	2.62		1.oo	-1.1 2.o	8.993 9.752	> 35o	2.95	2.62	63
CdTe	1.41 1.39	2.8o	2.8o		1.o1	-1.1 2.1	8.993 9.oo9	1o41	3.18	2.8o	64
SiC	o.57 1.32	2.o9	1.88[k]		2.o9	1.8 1.7	8.151 11.26o	27oo	2.o1	1.94	65

AB	$\bar{n}$	χ_A / χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ / r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ / r_B	$r_A/r_B(i)$	c / a	c/a	Gitter-typ
ZnO	3	1.6 3.5	1.9	1.21	1.31 o.66	1.99	o.74 1.4o	o.53	5.19 3.24	1.6o1	B3,B4
ZnS	3.5	1.6 2.5	o.9	1.o6	1.31 1.o4	1.26	o.74 1.84	o.4o	6.23 3.81	1.635	B3,B4
ZnSe	4	1.6 2.4	o.8	o.51	1.31 1.14	1.15	o.74 1.98	o.37		1.634[f]	B3,B4
ZnTe	4.5	1.6 2.1	o.5	-o.o3	1.31 1.32	o.99	o.74 2.21	o.34		1.645[f]	B3,B4
CdO	3.5	1.7 3.5	1.8	o.98	1.48 o.66	2.24	o.97 1.4o	o.69	6.69 4.13	1.619	B1/B4
CdS	4	1.7 2.5	o.9	o.97	1.48 1.o4	1.42	o.97 1.84	o.53	7.o1 4.3o	1.623	B3,B4
CdSe	4.5	1.7 2.4	o.7	o.57	1.48 1.14	1.3	o.97 1.98	o.49		1.63o[f]	B3,B4
CdTe	5	1.7 2.1	o.4	o.19	1.48 1.32	1.12	o.97 2.21	o.44		1.637[f]	B3,B4
SiC	2.5	1.8 2.5	o.7	2.66	1.17 o.77	1,52	o.41 2.6o	o.16		1.641[f]	B3,B4

AB	r_A/r_B (S)	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		r_A/r_B (S)	EA_A / EA_B	IP_A / IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
MnO			2.23 k				7.435 15.618		2.2o	1.84	66
MnS	o.945 1.415	2.36	2.23 k		o.668		7.435 1o.36o		2.64	2.22	67
MnSe	1.o15 1.33o	2.345	2.23 k		o.763		7.435 9.752		2.78	2.32	68
MnTe							7.435 9.oo9		3.o1	2.5o	69
CrO	o.935 1.o3o	1.965			o.9o8		6.766 13.618		2.24	1.91	7o
Cu..	o.97 1.12	2.09			o.866	o.9 o.747	7.726 13.598		[illegible].o4	1.65	71
[illegible]bO							6.[illegible] 11.26o		[illegible].27	2.2	72

AB	$\bar{n}$	χ_A / χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ / r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ / r_B	$r_A/r_B(i)$	c / a	c/a	Gitter-typ
MnO	3	1.5 3.5	2.0		1.18 g 0.66	1.79	0.80 1.40	0.57			B1
MnS	3.5	1.5 2.5	1.0	1.17	1.18 g 1.04	1.14	0.80 1.84	0.44	6.43 3.98	1.616	B1,B3,B4
MnSe	4	1.5 2.4	0.9	0.66	1.18 g 1.14	1.04	0.80 1.98	0.40	6.72 4.12	1.631	B1,B3,B4
MnTe	4.5	1.5 2.1	0.6		1.18 g 1.32	0.89	0.80 2.21	0.36			B1
CrO	3	1.8 e 3.5	1.7	1.35	1.19 g 0.66	1.89	0.84 1.40	0.60			B4
CuH	2.5	1.9 2.1	0.2	0.82	1.35 0.30	4.5	0.96 2.08	0.46		1.59	B4
NbC	3.5	1.6 e 2.5	1.9	2.6	1.34 g 0.77	1.86	0.67 2.60	0.26			B1

AB	$r_A/r_B(S)$	(S) $r_A + r_B$	(I) $r_A + r_B$		$r_A/r_B(S)$	EA_A EA_B	IP_A IP_B	T_S	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
BN	o.49 o.97	1.46	1.565[k]		o.51	o.2 o.o	8.298 14.534	3ooo	1.91	1.58	73
BP	o.99 1.o2	2.o1			1.o3o	o.2 o.8	8.298 1o.486	2oo	2.32	1.98	74
BAs						o.2 1.o	8.2[illegible] 9.81o		2.42	2.o6	75
B[illegible]b						o.2 1.3	8.298 8.641		2.65	2.24	76
AlN	o.65 1.24	1.89	1.87[k]		o.52	o.6 o.o	5.986 14.534	> 2oo	2.21	1.96	77
AlP	o.78 1.5o	2.[illegible]	2.36		o.52	o.6 o.8	5.986 1o.486	[illegible]	2.62	2.36	78
AlAs	1.17 1.23	2.4o	2.44		o.95	o.6 1.o	5.986 9.[illegible]1o	[illegible]	2.72	2.44	79
AlSb	1.66 1.13	2.79	2.66		1.47/o.68	o.6 1.[illegible]	5.986 8.64[illegible]	1oo	2.95	2.62	[illegible]o

AB	$\bar{n}$	χ_A χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A(t)$ r_B	$r_A/r_B(t)$	$r_A(i)$ r_B	$r_A/r_B(i)$	$\frac{c}{a}$	c/a	Gitter typ
BN	2	2 3	1.0	1.18	0.88 0.70	1.26	0.20 1.71	0.12		1.645[f]	B3
BP	2.5	2 2.1	0.1	-0.23	0.88 1.10	0.80	0.20 2.12	0.09			B3
BAs	3	2 2	0.0		0.88 1.18	0.75	0.20 2.22	0.09			B3
BSb	3.5	2 1.9			0.88 1.36	0.65	0.20 2.45	0.08			B3
AlN	2.5	1.5 2	1.5	2.08	1.26 0.70	1.80	0.50 1.71	0.29		1.600[f]	B4
AlP	3	1.5 2.1	0.6	1.55	1.26 1.10	1.15	0.50 2.12	0.24			B3
AlAs	3.5	1.5 2	0.5	0.28	1.26 1.18	1.07	0.50 2.22	0.23			B3
AlSb	4	1.5 1.9	0.4	-0.98	1.26 1.36	0.93	0.50 2.45	0.20			B3

AB	r_A/r_B (S)	(S) $r_A + r_B$	(i) $r_A + r_B$		r_A/r_B (S)	EA_A / EA_B	IP_A / IP_B	T_s	(i) $r_A + r_B$	(t) $r_A + r_B$	Nr.
GaN	0.85 1.17	2.02	1.92[k]		0.73	-0.1 0.0	5.999 14.534	800	2.33	1.96	81
GaP	0.94 1.48	2.42	2.36[k]		0.63	-0.1 0.8	5.999 10.486	1480	2.74	2.36	82
GaAs	1.19 1.28	2.47	2.45[k]		0.93	-0.1 1.0	5.999 9.810	1278	2.84	2.44	83
GaSb	1.48 1.24	2.72	2.64[k]		1.2/0.84	-0.1 1.3	5.999 8.641	707	3.07	2.62	84
InN	1.13 1.08	2.21	2.13[k]		1.05	0.0 0.0	5.786 14.534		2.52	2.14	85
InP	1.16 1.47	2.63	2.54[k]		0.79	0.0 0.8	5.786 10.486	1060	2.93	2.54	86
InAs	1.31 1.33	2.64	2.62[k]		0.98	0.0 1.0	5.786 9.810	943	3.03	2.62	87
InSb	1.45 1.35	2.80	2.81[k]		1.07/0.93	0.0 1.3	5.786 8.641	535	3.26	2.80	88

AB	$\bar{n}$	χ_A / χ_B	$\Delta\chi$	q_s	$r_A^{(t)}$ / $r_B^{(t)}$	$r_A/r_B^{(t)}$	$r_A^{(i)}$ / $r_B^{(i)}$	$r_A/r_B^{(i)}$	c / a	c/a	Gitter-typ
GaN	3	1.6 3	1.4	1.84	1.26 o.7o	1.8	o.62 1.71	o.36	5.13 3.16	1.623	B4
GaP	3.5	1.6 2.1	o.5	1.5	1.26 1.1o	1.15	o.62 2.12	o.29			B3
GaAs	4	1.6 2	o.4	o.49	1.26 1.18	1.o7	o.62 2.22	o.28			B3
GaSb	4.5	1.6 1.9	o.3	-o.5	1.26 1.36	o.93	o.62 2.45	o.25			B3
InN	3.5	1.7 3	1.3	1.6	1.44 o.7o	2.o6	o.81 1.71	o.47	5.69 3.53	1.612	B4
InP	4	1.7 2.1	o.4	1.44	1.44 1.1o	1.31	o.81 2.12	o.38			B3/B1
InAs	4.5	1.7 2	o.3	o.68	1.44 1.18	1.22	o.81 2.22	o.37			B3/B1
InSb	5	1.7 1.9	o.2	~o.o4	1.44 1.36	1.o6	o.81 2.45	o.33	7.47 4.57	1.635	B3/B1/B4

IV. Existenzbereiche enantiomorpher Verbindungen

Vbdg.	I Gitter	Übergangsbdgn.	II Gitter	Übergangsbdgn.	III Gitter	Übergangsbdgn.	IV Gitter	Übergangsbdgn.	V Gitter	Übergangsbdgn.	VI Gitter
CuF	B3										
CuCl	B4		B3								
CuBr	AgJ	← 470 °C	B4	← 391 °C	B3		Film				
CuJ	B3	← 407 °C	B4	← 396 °C	B3		Film	14 kbar →	Überstr. ZnS	53 kbar →	Überstr. PbO(III)
AgF	B1										
AgCl	B1	70 kbar →	Zinnober								
AgBr	B1		Zinnober								
AgJ	AgJ	← 145,8 °C	B4	← 137 °C	B3	3,3 kbar 20 °C →	B1		(polykr.) ZnS	> 97 kbar →	" hexag. "

Vbdg.	I Gitter	Übergangsbdgn.	II Gitter
ZnO	B4	95 kbar	B1
ZnS			
ZnSe			
ZnTe			
CdO			
CdS			
CdSe			
CdTe			

Vbdg.	I Gitter	Übergangsbdgn.	II Gitter	Übergangsbdgn.	III Gitter	Übergangsbdgn.	VI Gitter
GaN	B4						
GaP	B3	10<T<60°C	"hexag." (Film)				
GaAs	B3						
GaSb	B3	>90 kbar	β-Sn				
InN	B4						
InP	B3		NaCl(HD)				
InAs	B3		NaCl(HD)				
InSb*	B3		β-Sn(HD)				
	B4 metastab.		NaCl(HD)				
		30 kbar	β-Sn(HD)				
		>260kbar	NaCl(HD)				

*Tripelpunkt: Schmelze - InSbI - InSbII , 335°C/19,4 kbar

Vbdg.	I Gitter	Übergangsbdgn.	II Gitter	Übergangsbdgn.	III Gitter	Übergangsbdgn.	IV Gitter	Übergangsbdgn.	V Gitter	Übergangsbdgn.	VI Gitter
HgO	HgO		Zinnober		gelb.Pul		schw.Pul				
HgS											
HgSe											
HgTe											
BN	a) B3	← 1800°C, $85 \cdot 10^3 \frac{kg}{cm^2}$	BN(II)		hexag.						
	b) B4	← Stoßwellen									
BP	B4	— 825°C →	B3								
BAs											
BSb											

V. Spezielles Literaturverzeichnis zu den Tabellen III und IV

a) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1939)

b) desgl., jedoch Ausgabe von 1960

c) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften u. Technik, Neue Serie, Gruppe III, Kristall- und Festkörperphysik, Bde. 6, 7a,b,c

d) J.P. Suchet, J. Electrochem. Soc. 124, 31 C, 1977

e) W. Gordy, W.J. Orville Thomas, J.Chem.Phys. 24, 2 (1956)

f) P. Lawaetz, Phys. Rev. 5B, 4039 (1972)

g) siehe Angaben in Ref.(b) über kovalent-metallische Radien

h) Handbook of Chemistry and Physics, Herausgeber R.C. Weast, 57th Edition, CRC Press, 1977

i) H.O. Pritchard, H.A. Skinner, Chem. Reviews 55, 745 (1955)

j) H.G.F. Winkler, "Struktur und Eigenschaften der Kristalle, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1955

k) eigene Berechnungen

Lebenslauf

26.12.1948	geboren in Gülchsheim
1955 - 1961	Besuch der Volksschule an der Wörthstr., München
Ab 1961	Gymnasialausbildung (naturw.)
1970	Abitur, Maria-Theresia-Gymnasium, München
1970 - 1971	Wehrdienst
1971	Beginn des Chemiestudiums, LMU München
1974	Diplom-Vorprüfung
1977	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
1978	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.E.Amberger am Anorganisch-Chemischen Institut
1978 - 1982	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof.Dr.E.Sirtl
1978	Eheschließung
1980	Geburt einer Tochter
1981	Geburt einer Tochter